



## PARENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AKATSUKA, Kenji  
HONGO BLDG. 5F, 1-16  
Kanda Suda-cho, Chiyoda-ku, Tokyo  
101-0041  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 04 September 2001 (04.09.01)	
Applicant's or agent's file reference PCT01030	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP01/04347	International filing date (day/month/year) 24 May 2001 (24.05.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00)
Applicant TOHO TITANIUM CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 May 2000 (24.05.00)	2000-153729	JP	27 July 2001 (27.07.01)
24 May 2000 (24.05.00)	2000-153730	JP	27 July 2001 (27.07.01)
24 May 2000 (24.05.00)	2000-153731	JP	27 July 2001 (27.07.01)
24 May 2000 (24.05.00)	2000-153732	JP	27 July 2001 (27.07.01)
24 May 2000 (24.05.00)	2000-153733	JP	27 July 2001 (27.07.01)
29 Sept 2000 (29.09.00)	2000-298767	JP	27 July 2001 (27.07.01)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Capibettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

S. Mandallaz

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/90200  
PCT/JP01/04347

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AKATSUKA, Kenji  
Hongo Bldg. 5F, 1-16  
Kanda Suda-cho, Chiyoda-ku, Tokyo  
101-0041  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2001 (29.11.01)		
Applicant's or agent's file reference PCT01030		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/04347	International filing date (day/month/year) 24 May 2001 (24.05.01)	
		Priority date (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00)
Applicant TOHO TITANIUM CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 29 November 2001 (29.11.01) under No. WO 01/90200

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/654, C08F 10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4960741 A (Jean-Claude A. Bailly; Stylianos Sandia), 02 October, 1990 (02.10.90), Claims; column 5, lines 14 to 26; column 7, lines 1 to 21	1, 2, 4-7, 9
Y	& EP 336545 A1 & JP 1-256502 A & KR 142196 B	8
X	JP 4-233921 A (BP Chemicals Limited), 21 August, 1992 (21.08.92), Claims; Par. Nos. [0016], [0018], [0023], [0028] to [0029]	1, 4-7, 9
Y	& EP 469858 A1 & KR 189207 B	8
X	JP 61-207403 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 13 September, 1986 (13.09.86), Claims; page 3, upper left column, line 13 to upper right column, line 2; page 3, lower left column, line 19 to lower right column, line 2	1, 2, 4-7, 9
Y	(Family: none)	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 July, 2001 (03.07.01)

Date of mailing of the international search report  
17 July, 2001 (17.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4143223 A (Akinori Toyota, et al.), 06 May, 1979 (06.05.79), Claims; column 3, lines 1 to 58; column 9, lines 3 to 20 & JP 52-104593 A & DE 2708588 A & FR 2342995 A & GB 1540323 A	1,3-9
Y	EP 101136 A2 (Stauffer Chemical Company), 22 February, 1984 (22.02.84), Claims; page 10, line 11 to page 11, line 11 & JP 59-47207 A & US 4450242 A	1,4,6-9
Y	EP 30742 A2 (Toyo Stauffer Chemical Co., Ltd.), 24 June, 1981 (24.06.81), Claims; page 9, line 29 to page 11, line 1; page 19, line 26 to page 20, line 16 & JP 56-86906 A & US 4416799 A	1,4,6-9
Y	EP 45977 A2 (Montedison S.p.A), 17 February, 1982 (17.02.82), Claims; page 6, lines 12 to 17 & JP 57-63310 A & EP 45975 A2 & EP 45976 A2 & KR 8400802 B & KR 8400803 B & KR 8400804 B & JP 57-63311 A & JP 57-63312 A	8
Y	EP 896969 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 February, 1999 (17.02.99), Claims; page 7, lines 7 to 24 & JP 11-116615 A	8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年11月29日 (29.11.2001)

PCT

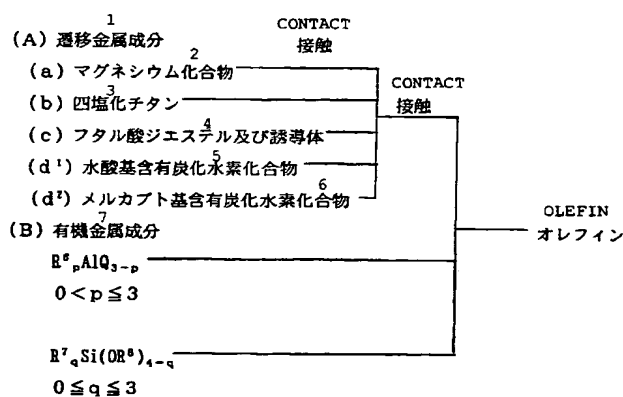
(10) 国際公開番号  
WO 01/90200 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/654, 10/00 [JP/JP]; 〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04347
- (22) 国際出願日: 2001年5月24日 (24.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-153729 2000年5月24日 (24.05.2000) JP  
特願2000-153730 2000年5月24日 (24.05.2000) JP  
特願2000-153731 2000年5月24日 (24.05.2000) JP  
特願2000-153732 2000年5月24日 (24.05.2000) JP  
特願2000-153733 2000年5月24日 (24.05.2000) JP  
特願2000-298767 2000年9月29日 (29.09.2000) JP
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田篠邦彦 (TASHINO, Kunihiko) [JP/JP]. 西山伊佐 (NISHIYAMA, Isa) [JP/JP]. 吉田琢磨 (YOSHIDA, Takuma) [JP/JP]. 鈴木祐洋 (SUZUKI, Yukihiro) [JP/JP]. 小川 遼 (OGAWA, Hayashi) [JP/JP]. 佐藤真樹 (SATO, Maki) [JP/JP]; 〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 赤塚賢次, 外 (AKATSUKA, Kenji et al.); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-16 本郷ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.)

[続葉有]

(54) Title: SOLID CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND CATALYST

(54) 発明の名称: オレフィン類重合用固体触媒成分および触媒



- 1...TRANSITION METAL INGREDIENT  
2...MAGNESIUM COMPOUND  
3...TITANIUM TETRACHLORIDE  
4...PHTHALIC DIESTER AND DERIVATIVE  
5...HYDROXYLATED HYDROCARBON COMPOUND  
6...MERCAPTO-CONTAINING HYDROCARBON COMPOUND  
7...ORGANOMETALLIC INGREDIENT

(57) Abstract: A solid catalyst component for olefin polymerization characterized by being formed from (a) a magnesium compound, (b) titanium tetrachloride, (c) a phthalic diester and a derivative thereof, and either (d<sup>1</sup>) a hydroxylated hydrocarbon compound (phenol, etc.) represented by a specific formula or (d<sup>2</sup>) a mercapto-containing hydrocarbon compound (thiophenol, etc.) represented by a specific formula. With a catalyst obtained from this solid catalyst component, an olefin polymer can be obtained in extremely high yield. In particular, a propylene polymer which retains high stereoregularity can be obtained in extremely high yield.

[続葉有]

WO 01/90200 A1



## 添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

(a) マグネシウム化合物、(b) 四塩化チタン、(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに (d<sup>1</sup>) 特定式で表される水酸基含有炭化水素化合物 (フェノール等) 又は (d<sup>2</sup>) 特定式で表されるメルカプト基含有炭化水素化合物 (チオフェノール等) によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分を提供する。

この固体触媒成分から得られる触媒は、オレフィン類重合体を極めて高い収率で得ることができ、特にプロピレン重合体を高い立体規則性を維持しながら極めて高い収率で得ることができる。

## 明細書

## オレフィン類重合用固体触媒成分および触媒

## 5 技術分野

本発明は、オレフィン類重合体の立体規則性を高度に維持しながら、高い収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分および触媒に関する。

## 10 背景技術

従来、オレフィンの重合においては、マグネシウム、チタン、電子供与性化合物及びハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分が知られている。また該固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物から成るオレフィン類重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合させるオレフィンの重合方法が数多く提案されている。例えば、特開昭52-98045号公報には、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタンおよび有機カルボン酸エステルをはじめとするジエステル化合物の電子供与体を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物との組み合わせから成る触媒を用いて、炭素数3以上のオレフィンを重合させる方法が開示されている。

また、特開昭53-19395号公報には、ハロゲン化アシル、ジハロゲン化マグネシウム、ハロゲン含有チタン化合物とアルコール系化合物および／またはフェノール系化合物とを含むオレフィン類重合用固体触媒成分が開示されており、この固体触媒成分の存在下にオレフィンを重合することによって、優れた機械的性質と成形性をあわせもつ重合体が高収率で得られており、ある程度効果を上げている。

しかし、近年のオレフィン重合体のコスト低減要求、プロセス改善、また共重合体のような高機能を有する重合体を効率よく製造するために、さらに触媒の高活性化が強く望まれており、この要求を満足するには必ずしも十分ではなく、より一層の改良が望まれていた。

- 5 従って、本発明の目的は、かかる従来技術に残された問題点を解決し、オレフィン類重合体を極めて高い収率で得ることができ、特にプロピレン重合体を高い立体規則性を維持しながら極めて高い収率で得ることのできるオレフィン類重合用固体触媒成分および触媒を提供することにある。

10

#### 発明の開示

- 本発明者等は、上記従来技術に残された課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、マグネシウム化合物、四塩化チタン、フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに水酸基含有炭化水素化合物又はメルカプト基含有炭化水素化合物からなる固体触媒成分が、オレフィン類の重合に供したときに高い活性を示し、特にプロピレンの重合に供したとき高い活性を示し、高い立体規則性を有するプロピレン重合体を高収率で得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

- すなわち、本発明は、(a) マグネシウム化合物、  
20 (b) 四塩化チタン、  
(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに  
(d<sup>1</sup>) 下記一般式(1)；



- {式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基R<sup>1</sup>の数mは0、1または2  
25 であり、mが2のときR<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく、水酸基の数nは

1、2または3であり、 $X^1$ はベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはナフタレンから $(m+n)$ 個の水素原子を取り去った基を示す。}で表される水酸基含有炭化水素化合物、

によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分を提供するものである。

また、本発明は、(a) マグネシウム化合物、

(b) 四塩化チタン、

(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに

(d<sup>2</sup>) 下記一般式(2)；

$$(R^2)_s \quad X^2(SH)_t \quad (2)$$

{式中、 $R^2$ は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基 $R^2$ の数 $s$ は0、1または2であり、 $s$ が2のとき $R^2$ は同一でも異なってもよく、メルカプト基の数 $t$ は1または2であり、 $X^2$ はベンゼンから $(s+t)$ 個の水素原子を取り去った基を示す。}で表されるメルカプト基含有炭化水素化合物、  
によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分を提供するものである。

さらに、本発明は、(A) 上記のオレフィン類重合用固体触媒成分(以下単に成分(A)ということがある)、

(B) 下記一般式(4)；



(式中、 $R^6$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q$ は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および(C) 下記一般式(5)；



(式中、 $R^7$ は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、フェニ

ル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異な  
っていてもよく、 $R^8$ は炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、  
フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一また  
は異なっているとしてもよく、 $q$ は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表される有  
5 機ケイ素化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触  
媒を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の重合触媒を調製する工程を示すフローチャート図  
10 である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分(A)の調製に用いられる  
マグネシウム化合物(以下単に「成分(a)」ということがある。)と  
15 しては、ジハロゲン化マグネシウム、ジアルキルマグネシウム、ハロゲ  
ン化アルキルマグネシウム、ジアルコキシマグネシウム、ジアリールオ  
キシマグネシウム、ハロゲン化アルコキシマグネシウムあるいは脂肪酸  
マグネシウム等が挙げられる。

ジハロゲン化マグネシウムの具体例としては、二塩化マグネシウム、  
20 二臭化マグネシウム、二沃化マグネシウム、二フッ化マグネシウム等が  
挙げられる。

ジアルキルマグネシウムとしては、一般式 $R^9R^{10}Mg$ (式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$   
は炭素数1～10のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってい  
てもよい。)で表される化合物が好ましく、より具体的には、ジメチル  
25 マグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルエチルマグネシウム、ジ  
プロピルマグネシウム、メチルプロピルマグネシウム、エチルプロピル

マグネシウム、ジブチルマグネシウム、メチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム等が挙げられる。これらのジアルキルマグネシウムは、金属マグネシウムをハロゲン化炭化水素あるいはアルコールと反応させて得ることができる。

- 5      ハロゲン化アルキルマグネシウムとしては、一般式 $R^{11}MgD^1$ （式中、 $R^{11}$ は炭素数1～10のアルキル基を示し、 $D^1$ はハロゲン原子を示す。）で表される化合物が好ましく、より具体的には、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム等が挙げられる。これらのハロゲン化マグネシウムは、金属マグネシウムをハロゲン  
10 化炭化水素あるいはアルコールと反応させて得ることができる。

- ジアルコキシマグネシウムまたはジアリールオキシマグネシウムとしては、一般式 $Mg(OR^{12})(OR^{13})$ （式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は炭素数1～10のアルキル基、またはアリール基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。）で表される化合物が好ましく、より具体的には、ジメトキシ  
15 マグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシプロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられる。これらのジアルコキシマグネシウムまたは  
20 ジアリールオキシマグネシウムは、金属マグネシウムをハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物等の存在下にアルコールと反応させて得ることができる。

- ハロゲン化アルコキシマグネシウムとしては、一般式 $Mg(OR^{14})D^2$ （式中、 $R^{14}$ は炭素数1～10のアルキル基、 $D^2$ はハロゲン原子を示す。）で表される化合物が好ましく、より具体的には、メトキシ塩化マグネシ  
25 ウム、エトキシ塩化マグネシウム、プロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム等が挙げられる。

脂肪酸マグネシウムとしては、一般式 $\text{Mg}(\text{R}^{15}\text{COO})_2$ （式中、 $\text{R}^{15}$ は炭素数1～20の炭化水素基を示す。）で表される化合物が好ましく、より具体的には、ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、オクタン酸マグネシウム及びデカン酸マグネシウム等が挙げられる。

- 5     本発明におけるこれらマグネシウム化合物の中で、ジアルコキシマグネシウムが好ましく、その中でも特にジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウムが好ましく用いられる。また、上記のマグネシウム化合物は、単独あるいは2種以上併用することもできる。

- 10    本発明において成分（a）としてジアルコキシマグネシウムを用いる場合、ジアルコキシマグネシウムは顆粒状又は粉末状であり、その形状は不定形あるいは球状のものが使用し得る。例えば球状のジアルコキシマグネシウムを使用した場合、より良好な粒子形状と狭い粒度分布を有する重合体粉末が得られ、重合操作時の生成重合体粉末の取扱い操作性が向上し、生成重合体粉末に含まれる微粉に起因する閉塞等の問題が解  
15    消される。

- 20    上記の球状ジアルコキシマグネシウムは、必ずしも真球状である必要はなく、楕円形状あるいは馬鈴薯形状のものが用いられる。具体的にその粒子の形状は、長軸径 $l$ と短軸径 $w$ との比（ $l/w$ ）が通常3以下であり、好ましくは1から2であり、より好ましくは1から1.5である。  
このような球状ジアルコキシマグネシウムの製造方法は、例えば特開昭58-41832号公報、同62-51633号公報、特開平3-74341号公報、同4-368391号公報、同8-73388号公報などに例示されている。

- 25    また、上記ジアルコキシマグネシウムの平均粒径は、通常1から200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5から150 $\mu\text{m}$ である。球状のジアルコキシマグネシウムの場合、その平均粒径は通常1から100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5



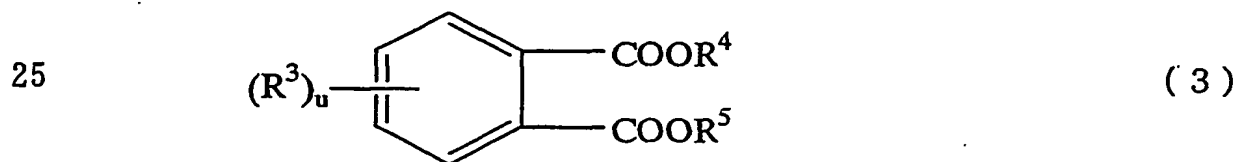
から  $50\text{ }\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $10$  から  $40\text{ }\mu\text{m}$  である。また、その粒度については、微粉及び粗粉の少ない、粒度分布の狭いものを使用することが望ましい。具体的には、 $5\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子が  $20\%$  以下であり、好ましくは  $10\%$  以下である。一方、 $100\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子が  $10\%$  以下であり、好ましくは  $5\%$  以下である。更にその粒度分布を  $1n$  ( $D90/D10$ ) (ここで、 $D90$  は積算粒度で  $90\%$  における粒径、 $D10$  は積算粒度で  $10\%$  における粒径である。) で表すと  $3$  以下であり、好ましくは  $2$  以下である。

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分 (A) の調製に四塩化チタン (以下、単に「成分 (b)」ということがある。) を用いるが、四塩化チタン以外のハロゲン化チタン化合物もこれと併用することができる。四塩化チタンと併用できるハロゲン化チタン化合物としては、一般式  $\text{Ti}(\text{OR}^{16})_n\text{Cl}_{4-n}$  (式中、 $\text{R}^{16}$  は炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示し、 $n$  は  $1\leq n\leq 3$  の整数である。) で表されるアルコキシチタンクロライドが例示される。また、上記のハロゲン化チタン化合物は、単独あるいは  $2$  種以上併用することもできる。具体的には、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$  等が例示される。

本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分 (A) の調製に用いられるフタル酸ジエステルおよびその誘導体 (以下、単に、「成分 (c)」ということがある。) のうち、フタル酸ジエステルの具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジ-*i*s o-プロピル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*i*s o-ブチル、フタル酸エチルメチル、フタル酸メチル (*i*s o-プロピル)、フタル酸エチル (*n*-プロピル)、フタル酸エチル (*n*-ブチル)

ル)、フタル酸エチル (i s o - ブチル)、フタル酸ジ - n - ベンチル、  
 フタル酸ジ - i s o - ベンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ - n -  
 - ヘブチル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ビス (2, 2 - ジメ  
 5    チルヘキシル)、フタル酸ビス (2 - エチルヘキシル)、フタル酸ジ -  
 n - ノニル、フタル酸ジ - i s o - デシル、フタル酸ビス (2, 2 - ジ  
 メチルヘブチル)、フタル酸 n - ブチル (i s o - ヘキシル)、フタル  
 酸 n - ブチル (2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ベンチルヘキシル、  
 フタル酸 n - ベンチル (i s o - ヘキシル)、フタル酸 i s o - ベンチ  
 ル (ヘブチル)、フタル酸 n - ベンチル (2 - エチルヘキシル)、フタ  
 10    ル酸 n - ベンチル (i s o - ノニル)、フタル酸 i s o - ベンチル (n  
 - デシル)、フタル酸 n - ベンチルウンデシル、フタル酸 i s o - ベン  
 チル (i s o - ヘキシル)、フタル酸 n - ヘキシル (2 - エチルヘキシ  
 ル)、フタル酸 n - ヘキシル (2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ヘ  
 キシル (i s o - ノニル)、フタル酸 n - ヘキシル (n - デシル)、フ  
 15    タル酸 n - ヘブチル (2 - エチルヘキシル)、フタル酸 n - ヘブチル (i  
 s o - ノニル)、フタル酸 n - ヘブチル (n e o - デシル)、フタル酸  
 2 - エチルヘキシル (i s o - ノニル) が例示され、これらの1種ある  
 いは2種以上が使用される。これらの内、特にフタル酸ジエチル、フタ  
 ル酸ジ - n - プロピル、フタル酸ジ - i s o - プロピル、フタル酸ジ -  
 20    n - ブチル、フタル酸ジ - i s o - ブチル、フタル酸ジ - n - オクチル、  
 フタル酸ビス (2 - エチルヘキシル)、フタル酸ジ - i s o - デシルが  
 好ましく用いられる。

上記の他、本発明において下記一般式 (3) ;



(式中、 $R^3$  は炭素数 1～8 のアルキル基又はハロゲン原子を示し、 $R^4$  および  $R^5$  は炭素数 1～12 のアルキル基を示し、 $R^4$  と  $R^5$  は同一であっても異なってもよく、また、置換基  $R^3$  の数  $u$  は 0、1 又は 2 であり、 $u$  が 2 のとき、 $R^3$  は同一であっても異なってもよい。但し、 $u$  が 0 の場合、 $R^4$  および  $R^5$  は 3 級炭素を有する炭素数 4～8 のアルキル基である。) で表わされるフタル酸ジエステル及びその誘導体が好ましく用いられる。

上記一般式 (3) で表されるフタル酸ジエステル及びその誘導体において、 $R^3$  の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、これらのなかで好ましい基は、メチル基、臭素原子、又はフッ素原子であり、より好ましくはメチル基である。置換基  $R^3$  の位置は特に制限はなく、置換基  $R^3$  の数  $u$  が 1 の場合、該置換基  $R^3$  はフタル酸ジエステルのベンゼン環の 3 位又は 4 位に位置する水素原子と置換することが好ましく、置換基  $R^3$  の数  $u$  が 2 の場合、該置換基  $R^3$  はフタル酸ジエステルのベンゼン環の 4 位および 5 位に位置する水素原子と置換することが好ましい。また、上記一般式 (3) で表されるフタル酸ジエステル又はその誘導体において、 $R^4$  及び  $R^5$  の好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、2,2-ジメチルプロピル基(ネオペンチル基)、2,2-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルヘキシル基であり、より好ましくは *t*-ブチル基、2,2-ジメチルプロピル基(ネオペンチル基)であり、特に好ましくは 2,2-ジメチルプロピル基(ネオペンチル基)である。

上記一般式 (3) で表されるフタル酸ジエステル又はその誘導体の具体例としては、フタル酸ジ-*t*-ブチル、4-メチルフタル酸ジ-*t*-ブチ

ル、4-エチルフタル酸ジ-t-ブチル、4、5-ジメチルフタル酸ジ-t-ブチル、4-プロモフタル酸ジ-t-ブチル、3-フルオロフタル酸ジ-t-ブチル、フタル酸ジネオペンチル、3-メチルフタル酸ジネオペンチル、4-メチルフタル酸ジネオペンチル、3-エチルフタル酸ジネオペンチル、4-エチルフタル酸ジネオペンチル、4、5-ジメチルフタル酸ジネオペンチル、4、5-ジエチルフタル酸ジネオペンチル、3-フルオロフタル酸ジネオペンチル、4-プロモフタル酸ジネオペンチル、3-クロロフタル酸ジネオペンチル、4-クロロフタル酸ジネオペンチル、3-メチルフタル酸-t-ブチルネオペンチル、フタル酸-t-ブチルネオペンチル、4-メチルフタル酸-t-ブチルネオペンチル、3-エチルフタル酸-t-ブチルネオペンチル、4-エチルフタル酸-t-ブチルネオペンチル、4、5-ジメチルフタル酸-t-ブチルジネオペンチル、4、5-ジエチルフタル酸-t-ブチルネオペンチル、フタル酸ビス(2, 2-ジメチルブチル)、フタル酸ビス(2, 2-ジメチルペンチル)、フタル酸ビス(2, 2-ジメチルヘキシル)が挙げられる。これらのうち、好ましい化合物は、フタル酸ジネオペンチル、4-メチルフタル酸ジネオペンチル、フタル酸-t-ブチルネオペンチル、4-エチルフタル酸ジネオペンチル、4、5-ジメチルフタル酸ジネオペンチル、4、5-ジエチルフタル酸ジネオペンチル、3-フルオロフタル酸ジネオペンチル、3-クロロフタル酸ジネオペンチル、4-クロロフタル酸ジネオペンチル、4-プロモフタル酸ジネオペンチルである。これらのフタル酸ジエステル又はフタル酸ジエステル誘導体は1種でも2種以上組み合わせて用いることもできる。これらのフタル酸ジエステル又はフタル酸ジエステル誘導体を固体触媒成分の調製に用いることによって、触媒活性をより高めると同時に触媒の対水素活性を向上させることが可能となる。従来触媒では高活性および高立体特異性を向上す

ると対水素活性が低下するという問題があったが、触媒の対水素活性を向上させることにより、重合時において従来と同じ水素量あるいはより少ない水素量で、より高いメルトフローレートのポリマーを製造することが可能となり、溶融ポリマーの流動性（メルトフローレート）が高いことが要求される射出成型等でかつ大型の成型品用に適用し得る。

上記一般式（3）で表される成分（c）のフタル酸ジエステル誘導体は種々の方法で調製することができ、最も簡便な方法の一つは、市販のフタル酸エステルをアルキルハライドと反応させ次いで加水分解する方法である。エステルの合成法は良く知られており、例えば「実験化学講座」（第4版：第22巻）に詳述されている。その中のいくつかの例を示す。最も一般的なエステル合成法はカルボン酸とアルコールの脱水反応を利用するものである。この際に、塩酸、硫酸のような鉱酸もしくはトリエチルアミンのような塩基を触媒として用いることもある。これとは違った合成法としては、脱水剤を用いてエステル合成することも良く知られている。例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミドやトリフルオロ酢酸無水物などが脱水剤として用いられている。また、カルボン酸の代わりにカルボン酸無水物を用いる合成法も知られている。また、酸ハロゲン化物から合成する方法も知られており、特に立体障害等で反応性が低いカルボン酸のエステル化には良く用いられる。また、二塩基酸のカルボン酸エステルを合成する際には、一旦モノエステルもしくはハーフエステルと言われる、中間体を経て、これを次に直接エステル化するか、更に酸ハロゲン化物を経由してジエステルを合成する方法も知られている。ここに記した合成法を用いても良いし、他に知られている方法を用いても良い。

4-メチルフタル酸ジネオペンチルの具体的な合成方法は、4-メチルフタル酸とネオペンチルアルコールをフラスコに導入し、硫酸存在下

において2時間還流を行なう。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水、エーテルを加え、生成物をエーテル層に抽出する。フラッシングによるエーテル層の水洗操作を繰り返した後、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え水層を中和する。食塩水を加え、更に蒸留水による水洗浄操作を繰り返  
5 返し行なった後、エーテル層に硫酸ナトリウムを加え、濾過する。得られた濾液中に含まれるエーテルを減圧蒸留により取り除いた後、再度、減圧蒸留を行ない、黄色の液体を得る。冷却、及びエタノールによる再結晶操作を行ない、白色結晶を得る。

上記のように調製したフタル酸ジエステル誘導体の同定は、核磁気共  
10 鳴スペクトル ( $^1\text{H-NMR}$ )、ラマン分光あるいは質量分析 (MS) 等により確認することができる。

次いでオレフィン類重合用固体触媒成分 (A) の調製に用いられる成分 ( $d^1$ ) の化合物 (以下、単に、「成分 ( $d^1$ ) 」ということがある。) としては、上記一般式 (1) で表される化合物であり、以下の4つに分  
15 類した化合物が好ましく用いられる。

#### (1) フェノール類

成分 ( $d^1$ ) としてのフェノール類とは、上記一般式 (1) 中、 $n$  が1であり、且つ  $X^1$  がベンゼンの水酸基含有炭化水素化合物である。また、上記一般式 (1) において  $R^1$  が炭素数1~10のアルキル基または炭素  
20 数3~10のシクロアルキル基であり、水酸基の数  $n$  が1であり、且つ  $X^1$  がベンゼンから水素 ( $m+n$ ) 原子を取り去った基である水酸基含有炭化水素化合物がさらに好ましい。

成分 ( $d^1$ ) としてのフェノール類において、置換基  $R^1$  が炭素数1~10のアルキル基である場合の好ましい基としては、メチル基、エチル  
25 基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基であり、置換基  $R^1$  が炭素数3~10のシクロアルキル基で

ある場合の好ましい基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基であり、置換基  $R^1$  がハロゲン原子の好ましい基としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子であり、上記置換基  $R^1$  の置換数  $m$  としては、0 又は 1 が好ましい。置換基の置換位置としては、2 ～ 6 位のいずれであってもよい。

成分 ( $d^1$ ) としてのフェノール類が、上記一般式 (1) において  $R^1$  が炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基であり、水酸基の数  $n$  が 1 であり、且つ  $X^1$  がベンゼンから水素 ( $m + n$ ) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、フェノール、2 - メチルフェノール、3 - メチルフェノール、4 - メチルフェノール、2 - エチルフェノール、3 - エチルフェノール、4 - エチルフェノール、2 - *n* - プロピルフェノール、2 - *i* s o - プロピルフェノール、3 - *n* - プロピルフェノール、3 - *i* s o - プロピルフェノール、4 - *n* - プロピルフェノール、4 - *i* s o - プロピルフェノール、2 - *n* - ブチルフェノール、2 - *i* s o - ブチルフェノール、2 - *t* - ブチルフェノール、3 - *n* - ブチルフェノール、3 - *i* s o - ブチルフェノール、3 - *t* - ブチルフェノール、4 - *n* - ブチルフェノール、4 - *i* s o - ブチルフェノール、4 - *t* - ブチルフェノール、2, 4 - ジメチルフェノール、2, 4 - ジエチルフェノール、3 - シクロペンチルフェノール、3 - シクロヘキシルフェノール、4 - シクロペンチルフェノール、4 - シクロヘキシルフェノール等が挙げられる。これらのうち、オレフィン類重合用触媒の一成分 ( $d$ ) として好ましいフェノール類は、3 - メチルフェノール、4 - メチルフェノール、3 - エチルフェノール、4 - エチルフェノール、4 - *n* - プロピルフェノール、4 - *i* s o - プロピルフェノール、4 - *n* - ブチルフェノール、4 - *i* s o - ブチルフェノール、4 - *t* - ブチルフェノールで

ある。

成分 ( $d^1$ ) としてのフェノール類が、上記一般式 (1) において  $R^1$  がハロゲンであり、水酸基の数  $n$  が 1 であり、且つ  $X^1$  がベンゼンから水素 ( $m+n$ ) 原子を取り去った基である水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、3-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール等を挙げることができる。

これらのフェノール類は 1 種でも 2 種以上組み合わせて用いることもできる。

## 10 (2) 環状アルコール類

成分 ( $d^1$ ) としての環状アルコール類とは、上記一般式 (1) において、 $X^1$  がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素 ( $m+n$ ) 原子を取り去った基である水酸基含有炭化水素化合物のことである。上記一般式 (1) において、 $R^1$  が炭素数 1~5 のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数  $n$  が 2 または 3 であり、 $X^1$  がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素 ( $m+n$ ) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物が好ましく用いられる。

本発明の環状アルコール類は、上記のように環状の多価アルコールであると好ましく、特に上記一般式において、水酸基の数  $n$  が 2 である 2 価アルコールが好ましく用いられ、置換基  $R^1$  の数  $m$  は 0 又は 1 が好ましく、 $R^1$  の好ましい基としては、メチル基、エチル基、塩素原子、フッ素原子及び臭素原子を挙げることができる。また、 $X^1$  基に対する水酸基の置換位置は水酸基の数  $n$  が 2 の場合、1 位と 2 位が好ましく、 $n$  が 3 の場合、1 位、2 位および 3 位又は 1 位、2 位および 4 位が好ましい。

成分 ( $d^1$ ) としての環状アルコール類が、上記一般式 (1) におい



て、 $R^1$ が炭素数1～5のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 $n$ が2または3であり、 $X^1$ がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、cis-1, 2-シクロペンタンジオール、trans-1, 2-シクロペンタンジオール、cis-1, 2-シクロヘキサンジオール、trans-1, 2-シクロヘキサンジオール、4-メチル-cis-1, 2-シクロヘキサンジオール、4-メチル-trans-1, 2-シクロヘキサンジオール、3-ブromo-1, 2-cis-シクロヘキサンジオール、3-ブromo-1, 2-trans-シクロヘキサンジオール、1, 2, 3-シクロヘキサントリオール、1, 2, 4-シクロヘキサントリオール等が挙げられる。これらのうち好ましい化合物は、cis-1, 2-シクロペンタンジオール、trans-1, 2-シクロペンタンジオール、cis-1, 2-シクロヘキサンジオール、trans-1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 2, 3-シクロヘキサントリオールであり、特に好ましい化合物は、cis-1, 2-シクロヘキサンジオール、trans-1, 2-シクロヘキサンジオールであり、これらは1種でも2種組み合わせ合わせて用いることもできる。

成分( $d^1$ )としての環状アルコール類が、上記一般式(1)において、 $R^1$ が炭素数1～5のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 $n$ が1であり、 $X^1$ がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、シクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、3-クロロシクロヘキサノール等を挙げることができ、3-メチルシクロヘキサノール、3-クロロシクロヘキサノールが好ましい。

また、成分( $d^1$ )としての環状アルコール類が、上記一般式(1)

W3 01/00200 PC1/JP01/04347

において、 $R^1$ が炭素数3～10のシクロアルキル基であり、水酸基の数 $n$ が1、2又は3であり、 $X^1$ がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、3-シクロペンチルシクロヘキサノール、3-シクロヘキシルシクロヘキサノール、3-シクロペンチル-1, 2-シクロヘキサジオール、4-シクロペンチル-1, 2, 3-シクロヘキサントリオール等を挙げることができる。

(3) ベンゼンジオール類またはベンゼントリオール類

成分( $d^1$ )としてのベンゼンジオール類またはベンゼントリオール類とは、上記一般式(1)において、水酸基の数 $n$ が2または3であり、 $X^1$ がベンゼンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である。

成分( $d^1$ )としてのベンゼンジオール類またはベンゼントリオール類において、置換基 $R^1$ の数 $n$ は、好ましくは0又は1であり、置換位置は特に制限されない。また、置換基 $R^1$ が炭素数1～10のアルキル基である場合の好ましい基は、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基であり、置換基 $R^1$ が炭素数3～10のシクロアルキル基である場合の好ましい基は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基であり、置換基 $R^1$ がハロゲン原子である場合の好ましい基は、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子である。ベンゼン環の炭素原子に結合する水酸基の数 $n$ は、2又は3であり、好ましくは2である。

成分( $d^1$ )としてのベンゼンジオール類またはベンゼントリオール類が、上記一般式(1)において、水酸基の数 $n$ が2または3であり、 $X^1$ がベンゼンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である水酸基含有炭化水素化合物としては、具体的には、カテコール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、3-メチルカテコール、4-

メチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、3-  
n-プロピルカテコール、4-n-プロピルカテコール、3-iso-  
プロピルカテコール、4-iso-プロピルカテコール、3-n-ブチル  
5 カテコール、4-n-ブチルカテコール、3-iso-ブチルカテコール、  
4-iso-ブチルカテコール、3-t-ブチルカテコール、4-t-ブ  
チルカテコール、3-n-ペンチルカテコール、4-n-ペンチルカテ  
コール、3-iso-ペンチルカテコール、4-iso-ペンチルカテコー  
ル、3-iso-ペンチルカテコール、4-iso-ペンチルカテコール、  
3-neo-ペンチルカテコール、4-neo-ペンチルカテコール、  
10 3,5-ジ-*t*-ブチルカテコール、4,5-ジ-*t*-ブチルカテコー  
ル、4-メチルピロガロール、5-メチルピロガロール、4-エチルピ  
ロガロール、5-エチルピロガロール、4-n-プロピルピロガロール、  
5-n-プロピルピロガロール、4-iso-プロピルピロガロール、5-  
iso-プロピルピロガロール、4-n-ブチルピロガロール、5-n-  
15 -ブチルピロガロール、4-iso-ブチルピロガロール、5-iso-ブ  
チルピロガロール、4-t-ブチルピロガロール、5-t-ブチルピロ  
ガロール、4-n-ペンチルピロガロール、5-n-ペンチルピロガ  
ロール、4-iso-ペンチルピロガロール、5-iso-ペンチルピロガ  
ロール、4-t-ペンチルピロガロール、5-t-ペンチルピロガロール、  
20 4-neo-ペンチルピロガロール、5-neo-ペンチルピロガロー  
ル、3-メチルヒドロキシヒドロキノン、5-メチルヒドロキシヒドロ  
キノン、6-メチルヒドロキシヒドロキノン、3-フルオロカテコール、  
4-フルオロカテコール、3-クロロカテコール、4-クロロカテコー  
ル、3-ブロモカテコール、4-ブロモカテコール、3-ヨードカテコ  
25 ール、4-ヨードカテコール、4-フルオロピロガロール、5-フルオ  
ロピロガロール、4-クロロピロガロール、5-クロロピロガロール、

4 - ブロモピロガロール、5 - ブロモピロガロール、4 - ヨードピロガ  
ロール、5 - ヨードピロガロール、4 - シクロペンチルカテコール、4  
- シクロヘキシルカテコールなどが挙げられる。これらのうち、少なく  
とも2つの水酸基がベンゼン環の隣接した炭素に結合したものが好まし  
く、具体的には、カテコール、ピロガロール、3 - メチルカテコール、  
4 - メチルカテコール、3 - エチルカテコール、4 - エチルカテコール、  
3 - ｵｰﾌﾟチルカテコール、4 - ｵｰﾌﾟチルカテコール、3 - フルオロ  
カテコール、4 - フルオロカテコール、3 - クロロカテコール、4 - ク  
ロロカテコール、3 - ブロモカテコール、4 - ブロモカテコール、4 ,  
5 - ジー ｵｰﾌﾟチルカテコール、3 , 5 - ジー ｵｰﾌﾟチルカテコール、  
4 - シクロペンチルカテコール、4 - シクロヘキシルカテコールが好ま  
しく用いられる。これらの芳香族水酸化物は1種または2種以上組み合  
わせて用いることもできる。特に好ましい化合物としては、カテコール、  
ピロガロール、3 - メチルカテコール、4 - メチルカテコール、3 - フ  
ルオロカテコール、3 , 5 - ジー ｵｰﾌﾟチルカテコール、及び4 , 5 -  
ジー ｵｰﾌﾟチルカテコールを挙げることができる。

これらは1種で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### (4) ナフタレン誘導体類

成分 ( $d^1$ ) としてのナフタレン誘導体類とは、上記一般式 (1) に  
おいて  $X^1$  がナフタレンから水素 ( $m+n$ ) 原子を取り去った基である、  
水酸基含有炭化水素化合物のことである。上記一般式 (1) において、  
 $R^1$  が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の  
数  $n$  が 2 または 3 であり、且つ  $X^1$  がナフタレンから水素 ( $m+n$ ) 原  
子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物が好ましく用いら  
れる。

成分 ( $d^1$ ) としてのナフタレン誘導体類において、置換基  $R^1$  の数  $m$

は0又は1が好ましく、置換基 $R^1$ の具体例としては、メチル基、エチル基、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が好ましく、メチル基、及び臭素原子が特に好ましい。また、上記ナフタレン誘導体類において、水酸基の数 $n$ が2であるナフタレンジオール、及び $R^1$ が炭素数1～5のアルキル基又はハロゲン原子である置換ナフタレンジオールが好ましい。具体的に水酸基の置換位置は、ナフタレンジオールの場合、1, 2-体、1, 8-体、2, 3-体、であり、ナフタレントリオールの場合、1, 2, 3-体、2, 3, 8-体であり、これらのうち、ナフタレンジオールの1, 2-体及び2, 3-体が好ましく、ナフタレンジオールの2, 3-体が特に好ましい。

成分( $d^1$ )としてのナフタレン誘導体類が、上記一般式(1)において $R^1$ が炭素数1～5のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 $n$ が2であり、且つ $X^1$ がナフタレンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、1, 2-ナフタレンジオール、2, 3-ナフタレンジオール、5-メチルナフタレン-2, 3-ジオール、6-メチルナフタレン-2, 3-ジオール、5-メチルナフタレン-1, 2-ジオール、6-メチルナフタレン-1, 2-ジオール、5-エチルナフタレン-2, 3-ジオール、6-エチルナフタレン-2, 3-ジオール、5-エチルナフタレン-1, 2-ジオール、6-エチルナフタレン-1, 2-ジオール、5-フルオロナフタレン-2, 3-ジオール、6-フルオロナフタレン-2, 3-ジオール、5-フルオロナフタレン-1, 2-ジオール、6-フルオロナフタレン-1, 2-ジオール、5-クロロナフタレン-2, 3-ジオール、6-クロロナフタレン-2, 3-ジオール、5-クロロナフタレン-1, 2-ジオール、6-クロロナフタレン-1, 2-ジオール、5-ブロモナフタレン-2, 3-ジオール、6-ブロモナフタレ

ン-2、3-ジオール、5-ブロモナフタレン-1,2-ジオール、6-  
-ブロモナフタレン-1,2-ジオール、6,7-ジメチルナフタレン-  
2,3-ジオール、6,7-ジプロモナフタレン-2,3-ジオール、6-ブ  
ロモ-7-メチルナフタレン-2,3-ジオール、6-メチル-7-プロ  
5 モナフタレン-2,3-ジオール、6,7-ジメチルナフタレン-1,2-  
ジオール、6,7-ジプロモナフタレン-1,2-ジオール、6-プロモ-  
7-メチルナフタレン-1,2-ジオール、6-メチル-7-プロモナフ  
タレン-1,2-ジオール等が挙げられる。これらのうち好ましい化合物  
は、2,3-ナフタレンジオール、6-メチルナフタレン-2,3-ジ  
10 オール、6-プロモナフタレン-2,3-ジオールであり、2,3-ナ  
フタレンジオールが特に好ましい。これらのナフタレンジオールは1種  
でも2種以上組み合わせて用いることもできる。

成分(d<sup>1</sup>)としてのナフタレン誘導体類が、上記一般式(1)にお  
いて、R<sup>1</sup>が炭素数1~5のアルキル基またはハロゲン原子であり、水  
15 酸基の数nが3であり、且つX<sup>1</sup>がナフタレンから水素(m+n)原子  
を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体的  
例としては、1,2,3-ナフタレントリオール、6-メチルナフタレ  
ン-1,2,3-トリオール、6-フルオロナフタレン-1,2,3-  
トリオール、6-クロロナフタレン-1,2,3-トリオール、6-ブ  
20 ロモナフタレン-1,2,3-トリオール、1,2,8-ナフタレント  
リオール、6-メチルナフタレン-1,2,8-トリオール、6-フル  
オロナフタレン-1,2,8-トリオール、6-クロロナフタレン-1,  
2,8-トリオール、6-プロモナフタレン-1,2,8-トリオール  
等が挙げられる。

25 成分(d<sup>1</sup>)としてのナフタレン誘導体類が、上記一般式(1)にお  
いて、R<sup>1</sup>が炭素数3~10のシクロアルキル基であり、水酸基の数n

が2または3であり、且つ $X^1$ がナフタレンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、5-シクロベンチルナフタレン-2、3-ジオール、6-シクロベンチルナフタレン-2、3-ジオール、5-シクロベンチルナフタレン-1, 2-ジオール、6-シクロベンチルナフタレン-1, 2-ジオール、5-シクロヘキシルナフタレン-2、3-ジオール、6-シクロヘキシルナフタレン-2、3-ジオール、5-シクロヘキシルナフタレン-1, 2-ジオール、6-シクロヘキシルナフタレン-1, 2-ジオール、6-シクロベンチルナフタレン-1, 2, 3-トリオール、6-シクロヘキシルナフタレン-1, 2, 3-トリオール等を挙げることができる。

成分( $d^1$ )としてのナフタレン誘導体類が、上記一般式(1)において $R^1$ が炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 $n$ が1であり、且つ $X^1$ がナフタレンから水素( $m+n$ )原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、ナフトール、2-ナフトール、6-メチルナフトール、6-メチル-2-ナフトール、6-クロロナフトール、6-クロロ-2-ナフトール、6-シクロヘキシルナフトール、6-シクロヘキシル-2-ナフトール等を挙げることができる。

さらに、オレフィン類重合用固体触媒成分(A)の調製に用いられる成分( $d^2$ )の化合物(以下、単に、「成分( $d^2$ )」ということがある。)としては、上記一般式(1)で表される化合物であり、以下のチオール類が好ましく用いられる。

#### 25 (1) チオール類

成分( $d^2$ )であるチオール類とは、上記一般式(2)で表される化

合物である。また、上記一般式(2)において、 $R^2$ が炭素数1～10のアルキル基、または炭素数3～10のシクロアルキル基であるメルカプト基含有炭化水素化合物が好ましく用いられる。チオール類において、 $R^2$ の置換位置は特に制限されない。置換基 $R^2$ のうち、炭素数1～10

5    のアルキル基の好ましい基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基であり、置換基である炭素数3～10のシクロアルキル基の好ましい基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。置換基 $R^2$ の置換数 $s$ は0又は1が好ましく、SH基の置換数 $t$ は2が好ましい。

- 10    チオール類が、上記一般式(2)において、 $R^2$ が炭素数1～10のアルキル基、または炭素数3～10のシクロアルキル基であるメルカプト基含有炭化水素化合物である場合の具体例としては、チオフェノール、3-メチルチオフェノール、4-メチルチオフェノール、3-エチルチオフェノール、4-エチルチオフェノール、3,5-ジメチルチオフェノール、1,2-ベンゼンジチオール、3-メチルベンゼン-1,2-
- 15    ジチオール、4-メチルベンゼン-1,2-ジチオール、3-エチルベンゼン-1,2-ジチオール、4-エチルベンゼン-1,2-ジチオール、3-シクロペンチルチオフェノール、4-シクロペンチルチオフェノール、3-シクロヘキシルチオフェノール、4-シクロヘキシルチオフェノール、3-シクロペンチル-ベンゼン-1,2-ジチオール、4-
- 20    -シクロペンチル-ベンゼン-1,2-ジチオール、3-シクロヘキシル-ベンゼン-1,2-ジチオール、4-シクロヘキシル-ベンゼン-1,2-ジチオールが挙げられる。これらのなかでも、SH基が2個のジチオールでベンゼン環の隣接した炭素原子に結合しているものが好ま
- 25    しく、1,2-ベンゼンジチオール、3-メチルベンゼン-1,2-ジチオール、4-メチルベンゼン-1,2-ジチオール、3-エチルベン



ゼン- 1、2- ジチオール、4-エチルベンゼン- 1、2- ジチオール、  
3-シクロペンチル-ベンゼン- 1， 2-ジチオール、3-シクロヘキ  
シル-ベンゼン- 1， 2-ジチオールを例示することができ、1， 2-  
ベンゼンジチオールが特に好ましい。

- 5 これらの芳香族チオール又は芳香族ジチオールは1種または2種以上  
組み合わせて用いることもできる。

チオール類が、上記一般式(2)において、 $R^2$ がハロゲンであるメル  
カプト基含有炭化水素化合物としては、3-クロロチオフェノール、3-  
クロロベンゼン- 1， 2-ジチオール、3-ブロモチオフェノール、  
10 3-ブロモベンゼン- 1， 2-ジチオール、4-ブロモチオフェノール、  
4-ブロモベンゼン- 1， 2-ジチオール等を挙げることができる。

本発明におけるオレフィン類重合用固体触媒成分(A)の調製におい  
ては、上記必須の成分の他、更に、アルミニウム化合物、有機酸の金属  
塩又はポリシロキサンを使用することができ、これらの使用は生成ポリ  
15 マーの結晶性をコントロールする上で有効である。

アルミニウム化合物としては、アルミニウムトリクロライド、ジエト  
キシアルミニウムクロライド、ジ-*i*s o-プロポキシアルミニウムク  
ロライド、エトキシアルミニウムジクロライド、*i*s o-プロポキシア  
ルミニウムジクロライド、ブトキシアルミニウムジクロライド、トリエ  
20 トキシアルミニウム等を挙げることができる。

有機酸の金属塩としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マ  
グネシウム、ステアリン酸アルミニウム等を挙げることができる。

ポリシロキサンとしては、常温で液状あるいは粘稠状の鎖状、部分水  
素化、環状あるいは変性ポリシロキサン等を挙げることができる。鎖状  
25 ポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポ  
リシロキサンが、部分水素化ポリシロキサンとしては、水素化率10～

80%のメチルハイドロジェンポリシロキサンが、環状ポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロペンタンシロキサン、2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンが、また、変性ポリシロキサンとしては、高級脂肪酸基置換ジメチルシロキサン、エポキシ基置換ジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン基置換ジメチルシロキサンが例示される。

前記オレフィン類重合用固体触媒成分(A)は、上述したような成分(a)、成分(b)、成分(c)、および成分(d<sup>1</sup>)又は成分(d<sup>2</sup>) (以下、成分(d<sup>1</sup>)又は成分(d<sup>2</sup>)のことを成分(d)ということがある)成分を接触させることにより調製することができ、この接触は、不活性有機溶媒の不存在下で処理することも可能であるが、操作の容易性を考慮すると、該溶媒の存在下で処理することが好ましい。用いられる不活性有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、オルトジクロロベンゼン、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素化合物等が挙げられるが、このうち、沸点が90~150℃程度の、常温で液体の芳香族炭化水素化合物、具体的にはトルエン、キシレン、エチルベンゼンが好ましく用いられる。

また、本発明のオレフィン類重合用固体触媒成分(A)を調製する方法としては、上記の成分(a)のマグネシウム化合物を、アルコール、チタン化合物等に溶解させ、この溶液と成分(b)あるいは成分(b)および成分(c)を接触させ加熱処理などにより固体物を析出させた後、さらに成分(b)と接触させ、このいずれかの段階において成分(d)を接触させて固体成分を得る方法、並びに、成分(a)を成分(b)又は不活性炭化水素溶媒等に懸濁させ、更に成分(c)あるいは成分(c)

と成分（b）を接触し、さらに成分（b）を接触させ、このいずれかの段階において成分（d）を接触させて成分（A）を得る方法等が挙げられる。

このうち、前者の方法で得られた固体触媒成分の粒子はほぼ球状に近く、粒度分布もシャープである。また、後者の方法においても、球状のマグネシウム化合物を用いることにより、球状でかつ粒度分布のシャープな固体触媒成分を得ることができ、また球状のマグネシウム化合物を用いなくとも、例えば噴霧装置を用いて溶液あるいは懸濁液を噴霧・乾燥させる、いわゆるスプレードライ法により粒子を形成させることにより、同様に球状でかつ粒度分布のシャープな固体触媒成分を得ることができる。

本発明において、オレフィン類重合用固体触媒成分（A）を調製する際、成分（a）～（d）の接触順序は任意であるが、特に成分（d）は、予め成分（b）と接触させた後、成分（a）および／または成分（c）と接触させることが、固体触媒成分の活性を向上させるうえで好ましい。ここで、成分（d）をあらかじめ成分（b）と接触させる際、成分（d）と四塩化チタンなどのチタン化合物との錯化合物を形成させた後、成分（a）および／または成分（c）と接触させることも好ましい態様の一つである。このように成分（d）は成分（b）の存在下に接触させることが望ましい。さらには成分（a）、成分（b）、及び成分（c）を接触させた後、成分（b）の存在下に成分（d）を接触させることがより固体触媒成分の活性を向上させるために好ましい方法である。

各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下、水分等を除去した状況下で、攪拌機を具備した容器中で、攪拌しながら行われる。接触温度は、単に接触させて攪拌混合する場合や、分散あるいは懸濁させて変性処理する場合には、室温付近の比較的低温域であっても差し支えないが、接触後

WU01/50200 FC1/3F01/04347  
に反応させて生成物を得る場合には、40～130℃の温度域が好ましい。反応時の温度が40℃未満の場合は十分に反応が進行せず、結果として調製された固体触媒成分の性能が不十分となり、130℃を超えると使用した溶媒の蒸発が顕著になるなどして、反応の制御が困難になる。

- 5    なお、反応時間は1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上である。

以下に、オレフィン類重合用固体触媒成分（A）の調製方法を例示する。

- 10    （1）塩化マグネシウム（a）をテトラアルコキシチタンに溶解させた後、ポリシロキサンを接触させて固体生成物を得、該固体生成物と四塩化チタン（b）及びあらかじめ四塩化チタン（b）と接触させた成分（d）とを反応させ、次いで成分（c）を接触反応させて成分（A）を調製する方法。あるいは、塩化マグネシウム（a）をテトラアルコキシチタンに溶解させた後、ポリシロキサンを接触させて固体生成物を得、該
- 15    固体生成物と四塩化チタン（b）を反応させ、次いで成分（c）を接触反応させ、更に四塩化チタン（b）と接触させた成分（d）を接触させて成分（A）を調製する方法。なおこの際、成分（A）に対し、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィンで予備的に重合処理することもできる。

- 20    （2）無水塩化マグネシウム（a）及び2-エチルヘキシルアルコールを反応させて均一溶液とした後、該均一溶液に無水フタル酸を接触させ、次いでこの溶液に、四塩化チタン（b）、成分（c）を接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物に更に四塩化チタン（b）及びあらかじめ四塩化チタン（b）と接触させた成分（d）を接触させて成分（A）
- 25    を調製する方法。

- （3）金属マグネシウム、ブチルクロライド及びジブチルエーテルを反

応させることによって有機マグネシウム化合物 (a) を合成し、該有機マグネシウム化合物 (a) に、テトラブトキシチタン及びテトラエトキシチタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物に成分 (c)、ジブチルエーテル、四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b)

- 5 と接触させた成分 (d) を接触反応させて成分 (A) を調製する方法。  
あるいは、金属マグネシウム、ブチルクロライド及びジブチルエーテルを反応させることによって有機マグネシウム化合物 (a) を合成し、該有機マグネシウム化合物 (a) に、テトラブトキシチタン及びテトラエトキシチタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物に成分  
10 (c)、ジブチルエーテル及び四塩化チタン (b) を接触反応させ、さらにあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触させて成分 (A) を調製する方法。なおこの際、該固体成分に対し、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物及びオレフィンで予備的に重合処理することによって、成分 (A) を調製することもできる。

- 15 (4) ジブチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物 (a) と、有機アルミニウム化合物を、炭化水素溶媒の存在下、例えばブタノール、2-エチルヘキシルアルコール等のアルコールと接触反応させて均一溶液とし、この溶液に、例えば  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、ポリシロキサン等のケイ素化合物を接触させて固体生成物を得、次いで芳香族炭化水素溶媒の存在下で該固体生成物に、四塩化チタン (b)、成分 (c) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触反応させた後、  
20 更に四塩化チタンを接触させて成分 (A) を得る方法。あるいは、ジブチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物 (a) と、有機アルミニウム化合物を、炭化水素溶媒の存在下、例えばブタノール、2-エチル  
25 ヘキシルアルコール等のアルコールと接触反応させて均一溶液とし、この溶液に、例えば  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、ポリシロキサン等のケイ素化合物

を接触させて固体生成物を得、次いで芳香族炭化水素溶媒の存在下で該固体生成物に、四塩化チタン (b)、成分 (c) を接触反応させた後、更に四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触反応させた後、更に四塩化チタンを接触させて成分 (A) を得る方法。

(5) 塩化マグネシウム (a)、テトラアルコキシチタン及び脂肪族アルコールを、脂肪族炭化水素化合物の存在下で接触反応させて均質溶液とし、その溶液に四塩化チタン (b) を加えた後昇温して固体生成物を析出させ、該固体生成物に成分 (c) を接触させ、更に四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) と反応させて成分 (A) を得る方法。

(6) 金属マグネシウム粉末、アルキルモノハロゲン化合物及びヨウ素を接触反応させ、その後テトラアルコキシチタン、酸ハロゲン化物、及び脂肪族アルコールを、脂肪族炭化水素の存在下で接触反応させて均質溶液 (a) とし、その溶液に四塩化チタン (b) を加えた後昇温し、固体生成物を析出させ、該固体生成物に成分 (c) を接触させ、更に四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) と反応させて成分 (A) を調製する方法。

(7) ジエトキシマグネシウム (a) をアルキルベンゼンまたはハロゲン化炭化水素溶媒中に懸濁させた後、四塩化チタン (b) と接触させ、その後昇温して成分 (c) と接触させて固体生成物を得、該固体生成物をアルキルベンゼンで洗浄した後、アルキルベンゼンの存在下、再度四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) と接触させて成分 (A) を調製する方法。なおこの際、該固体成分を、炭化水素溶媒の存在下又は不存在下で加熱処理して成分 (A) を得ることもできる。

(8) ジエトキシマグネシウム (a) をアルキルベンゼン中に懸濁させた後、四塩化チタン (b) 及び成分 (c) と接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物をアルキルベンゼンで洗浄した後、アルキルベンゼンの存在下、再度四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) と接触させて成分 (A) を得る方法。なおこの際、該固体成分と四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) とを2回以上接触させて成分 (A) を得ることもできる。

(9) ジエトキシマグネシウム (a)、塩化カルシウム及びSi (OR<sup>17</sup>)<sub>4</sub> (式中、R<sup>17</sup> はアルキル基又はアリール基を示す。) で表されるケイ素化合物を共粉碎し、得られた粉碎固体物を芳香族炭化水素に懸濁させた後、四塩化チタン (b) 及び成分 (c) と接触反応させ、次いで更に四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触させることにより成分 (A) を調製する方法。

(10) ジエトキシマグネシウム (a) 及び成分 (c) をアルキルベンゼン中に懸濁させ、その懸濁液を四塩化チタン (b) 中に添加し、反応させて固体生成物を得、該固体生成物をアルキルベンゼンで洗浄した後、アルキルベンゼンの存在下、再度四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触させて成分 (A) を得る方法。

(11) ハロゲン化カルシウム及びステアリン酸マグネシウム (a) のような脂肪族マグネシウムを、四塩化チタン (b) 及び成分 (c) と接触反応させ、その後更に四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) と接触させることにより成分 (A) を調製する方法。

(12) ジエトキシマグネシウム (a) をアルキルベンゼンまたはハロ

ゲン化炭化水素溶媒中に懸濁させた後、四塩化チタン (b) と接触させ、その後昇温して成分 (c) と接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物をアルキルベンゼンで洗浄した後、アルキルベンゼンの存在下、再度四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) と接触させて成分 (A) を調製する方法であって、上記懸濁・接触並びに接触反応のいずれかの段階において、塩化アルミニウムを接触させて成分 (A) を調製する方法。

(13) ジエトキシマグネシウム (a)、2-エチルヘキシルアルコール及び二酸化炭素を、トルエンの存在下で接触反応させて均一溶液とし、この溶液に四塩化チタン (b) 及び成分 (c) を接触反応させて固体生成物を得、更にこの固体生成物をテトラヒドロフランに溶解させ、その後更に固体生成物を析出させ、この固体生成物に四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触反応させ、場合により四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) との接触反応を繰り返し行い、成分 (A) を調製する方法。なおこの際、上記接触・接触反応・溶解のいずれかの段階において、例えばテトラブトキシシラン等のケイ素化合物を使用することもできる。

(14) 塩化マグネシウム (a)、有機エポキシ化合物及びリン酸化合物をトルエンの如き炭化水素溶媒中に懸濁させた後、加熱して均一溶液とし、この溶液に、無水フタル酸及び四塩化チタンを接触反応させて固体生成物を得、該固体生成物に成分 (c) を接触させて反応させ、得られた反応生成物をアルキルベンゼンで洗浄した後、アルキルベンゼンの存在下、再度四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を接触させることにより成分 (A) を得る方法。

(15) ジアルコキシマグネシウム (a)、チタン化合物及び成分 (c)



をトルエンの存在下に接触反応させ、得られた反応生成物にポリシロキサン等のケイ素化合物を接触反応させ、更に四塩化チタン (b) を接触反応させ、次いで有機酸の金属塩を接触反応させた後、再度四塩化チタン (b) 及びあらかじめ四塩化チタン (b) と接触させた成分 (d) を

5 接触させることにより成分 (A) を得る方法。

また、上記 (1) ~ (15) に記載の調製方法を踏まえた、本発明で用いられるオレフィン類重合用固体触媒成分 (A) の好ましい調製方法としては、以下のような方法が挙げられる：例えば、成分 (a) としてジアルコキシマグネシウムを常温で液体の芳香族炭化水素化合物に懸濁

10 させることによって懸濁液を形成し、次いでこの懸濁液に成分 (b) として四塩化チタンを  $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$  で接触し、 $40 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$  で反応させる。この際、上記の懸濁液に四塩化チタンを接触させる前又は接触した後に、成分 (c) を、 $-20 \sim 130^{\circ}\text{C}$  で接触

15 させ、固体反応生成物を得る。この固体反応生成物を常温で液体の芳香族炭化水素化合物で洗浄した後、再度四塩化チタン及びあらかじめ四塩化チタンに接触させた成分 (d) を、トルエンなどの芳香族炭化水素化合物の存在下に、 $40 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$  で1回以上12回以下接触反応させ、更に常温で液体の炭化水素化合物で洗

20 浄しオレフィン類重合用固体触媒成分 (A) を得る。

各化合物の使用量比は、調製法により異なるため一概には規定できないが、例えば成分 (a) 1モル当たり、成分 (b) が  $0.5 \sim 100$  モル、好ましくは  $0.5 \sim 50$  モル、より好ましくは  $1 \sim 10$  モルであり、成分 (c) が  $0.01 \sim 10$  モル、好ましくは  $0.01 \sim 1$  モル、より

25 好ましくは  $0.02 \sim 0.6$  モルであり、成分 (d) が  $0.0005 \sim 1$  モル、好ましくは  $0.0005 \sim 0.5$  モル、より好ましくは  $0.$

0.01～0.1モルである。また、成分(d)をあらかじめ成分(b)に接触させて用いる際、成分(d)の使用量は、成分(b)1モルに対し、0.00002～0.05モル、好ましくは0.0001～0.01モルである。

- 5 上記のように調製したオレフィン類重合用固体触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、成分(c)、成分(d)及びハロゲン原子を含有する。各成分の含有量は特に規定されないが、好ましくはマグネシウムが10～30重量%、チタンが1～5重量%、成分(c)が1～20重量%、成分(d)が0.05～2重量%、ハロゲン原子が40～70重量%である。

本発明のオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられる有機アルミニウム化合物(B)(以下、「成分(B)」ということがある。)としては、上記一般式(4)で表される化合物を用いることができる。このような有機アルミニウム化合物(B)の具体例としては、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリーi s o ーブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムハイドライドが挙げられ、1種あるいは2種以上が使用できる。好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリーi s o ーブチルアルミニウムである。

- 20 本発明のオレフィン類重合用触媒を形成する際に用いられる有機ケイ素化合物(C)(以下、「成分(C)」ということがある。)としては、上記一般式(5)で表される化合物が用いられる。このような有機ケイ素化合物としては、フェニルアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルコキシシラン、シクロアルキルアルキルアルコキシシラン等を挙げるこ  
25 ことができる。

上記の有機ケイ素化合物（C）を具体的に例示すると、トリメチルメ  
トキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリ-*n*-プロピルメトキ  
シシラン、トリ-*n*-プロピルエトキシシラン、トリ-*n*-ブチルメト  
キシシラン、トリ-*i*s*o*-ブチルメトキシシラン、トリ-*t*-ブチル  
5 メトキシシラン、トリ-*n*-ブチルエトキシシラン、トリシクロヘキシ  
ルメトキシシラン、トリシクロヘキシルエトキシシラン、シクロヘキシ  
ルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、  
シクロヘキシルジエチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、  
ジメチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-  
10 *i*s*o*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラ  
ン、ジ-*i*s*o*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキ  
シシラン、ジ-*i*s*o*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメ  
トキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、*n*-ブチルメチルジ  
メトキシシラン、ビス（2-エチルヘキシル）ジメトキシシラン、ビス  
15 （2-エチルヘキシル）ジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキ  
シシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメ  
トキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ビス（3-メチル  
シクロヘキシル）ジメトキシシラン、ビス（4-メチルシクロヘキシル）  
ジメトキシシラン、ビス（3,5-ジメチルシクロヘキシル）ジメトキシ  
20 シラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキ  
シルシクロペンチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチル  
ジプロポキシシラン、3-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメト  
キシシラン、4-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラ  
ン、3,5-ジメチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、  
25 3-メチルシクロヘキシルシクロヘキシルジメトキシシラン、4-メチ  
ルシクロヘキシルシクロヘキシルジメトキシシラン、3,5-ジメチルシ

クロヘキシルシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロペンチルメチル  
ジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロペ  
ンチルエチルジエトキシシラン、シクロペンチル (i s o - プロピル)  
ジメトキシシラン、シクロペンチル (i s o - ブチル) ジメトキシシラ  
ン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジ  
エトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキ  
シルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシル (n - プロピル) ジメト  
キシシラン、シクロヘキシル (i s o - プロピル) ジメトキシシラン、  
シクロヘキシル (n - プロピル) ジエトキシシラン、シクロヘキシル (i  
10 s o - ブチル) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (n - ブチル) ジエ  
トキシシラン、シクロヘキシル (n - ペンチル) ジメトキシシラン、シ  
クロヘキシル (n - ペンチル) ジエトキシシラン、ジフェニルジメトキ  
シシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシ  
ラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルエチルジメトキシシ  
15 ラン、フェニルエチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、  
メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエ  
トキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、i s o - プロピルト  
リメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、i s o - プロピ  
ルトリエトキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、i s o - ブチ  
20 ルトリメトキシシラン、t - ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルト  
リエトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘ  
キシルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シク  
ロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、  
シクロヘキシルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニ  
25 ルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエ  
トキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ

プロボキシシラン、テトラブトキシシラン等を挙げることができる。上記の中でも、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*s*o*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*i*s*o*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロペンチルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジエトキシシラン、3-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、4-メチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、3, 5-ジメチルシクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシランが好ましく用いられ、該有機ケイ素化合物 (C) は1種あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

次に本発明のオレフィン類重合用触媒は、前記したオレフィン類重合用固体触媒成分 (A)、有機アルミニウム化合物 (B)、および有機ケイ素化合物 (C) より成り、該触媒の存在下にオレフィン類の重合もしくは共重合を行う。オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、これらのオレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができる。とりわけ、エチレン、プロピレン及び1-ブテンが好適に用いられる。特に好ましくはプロピレンである。プロピレンの重合の場合、他のオレフィン類との共重合を行うこともできる。共重合され

るオレフィン類としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等であり、これらのオレフィン類は1種あるいは2種以上併用することができる。とりわけ、エチレン及び1-ブテンが好適に用いられる。

- 5 各成分の使用量比は、本発明の効果に影響を及ぼすことのない限り任意であり、特に限定されるものではないが、通常成分(B)は成分(A)中のチタン原子1モル当たり、1~2000モル、好ましくは50~1000モルの範囲で用いられる。成分(C)は、(B)成分1モル当たり、0.002~10モル、好ましくは0.01~2モル、特に好ましくは0.01~0.5モルの範囲で用いられる。
- 10

各成分の接触順序は任意であるが、重合系内にまず有機アルミニウム化合物(B)を装入し、次いで有機ケイ素化合物(C)を接触させ、更にオレフィン類重合用固体触媒成分(A)を接触させることが望ましい。

- 本発明における重合方法は、有機溶媒の存在下でも不存在下でも行うことができ、またプロピレン等のオレフィン単量体は、気体及び液体のいずれの状態でも用いることができる。重合温度は200℃以下、好ましくは100℃以下であり、重合圧力は10MPa以下、好ましくは5MPa以下である。また、連続重合法、バッチ式重合法のいずれでも可能である。更に重合反応を1段で行ってもよいし、2段以上で行ってもよい。
- 15
- 20

- 更に、本発明において成分(A)、成分(B)、及び成分(C)を含有するオレフィン類重合用触媒を用いてオレフィンを重合するにあたり(本重合ともいう。)、触媒活性、立体規則性及び生成する重合体の粒子性状等を一層改善させるために、本重合に先立ち予備重合を行うことが望ましい。予備重合の際には、本重合と同様のオレフィン類あるいはスチレン等のモノマーを用いることができる。
- 25

予備重合を行うに際して、各成分及びモノマーの接触順序は任意であるが、好ましくは、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず有機アルミニウム化合物（B）を装入し、次いでオレフィン類重合用固体触媒成分（A）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン及び／または1種あるいは2種以上の他のオレフィン類を接触させる。有機ケイ素化合物（C）を組み合わせる予備重合を行う場合は、不活性ガス雰囲気あるいはオレフィンガス雰囲気に設定した予備重合系内にまず有機アルミニウム化合物（B）を装入し、次いで有機ケイ素化合物（C）を接触させ、更にオレフィン類重合用固体触媒成分（A）を接触させた後、プロピレン等のオレフィン及び／または1種あるいはその他の2種以上のオレフィン類を接触させる方法が望ましい。

本発明によって形成されるオレフィン類重合用触媒の存在下で、オレフィン類の重合を行った場合、従来の触媒を使用した場合に較べ、高い立体規則性を維持しながら高い収率でオレフィン類重合体を得ることができる。

## 実施例

以下、本発明の実施例を比較例と対比しつつ、具体的に説明する。

### 20 製造例 1

還流冷却器を備えた2.0リットルの三口フラスコに4-メチルフルタル酸25.0g、ネオペンチルアルコール100.0gを導入し、66℃で硫酸18mlを除々に添加し、115～125℃の温度において2時間還流を行なった。反応液を冷却後、蒸留水150mlを注入した分液漏斗に移し、ジエチルエーテル200mlでフラスコ内を洗浄し分液漏斗に注入した。フラッシング操作後、水層（下層）を除去する操作を3回繰り返す。

返し実施した。5 %炭酸水素ナトリウム水溶液 150 mlを加え、フラッシング操作を実施した結果、水層のpH値が7～8を示した。水層を除去後、飽和食塩水 300 mlを使って洗浄し、更に蒸留水 150 mlを使って洗浄した。水層を除去後、エーテル層（上層）を三角フラスコに移し、  
5 無水硫酸ナトリウムを用いて脱水を行なった。減圧蒸留によりエーテルを除去し、更に減圧蒸留を行なった。塔頂温度が約 190℃において黄色で粘性のある液体 13.0 g が得られた。これを -10℃程度まで冷却すると白色の結晶が得られ、更にエタノールを使って再結晶操作を行なうと純度が良い白色結晶 11.8 g（収率 26.5 %）が得られた。  
10 この白色結晶物を下記に示すMS、<sup>1</sup>H-NMRおよびラマン分光の各分析装置により同定した結果、4-メチルフタル酸ジネオペンチルであることが確認された。分析値を表 1～3 に示す。

（分析装置）

MSは測定装置Finigan Mat（GC-MS）を使用し、<sup>1</sup>H-NMRは測定  
15 装置JEOL GSX270 を使用し、測定溶媒はCDCl<sub>3</sub> とした。ラマン分光は測定装置JEOL RFT800を使用した。

製造例 2

還流冷却器を備えた 2.0 リットルの三口フラスコに4-ブロモフタル酸 50.0 g、ネオペンチルアルコール 100.1 gを導入し、69℃  
20 で硫酸 36 mlを除々に添加し、115～125℃の温度において3時間30分還流を行なった。反応液を冷却後、蒸留水 600 mlを注入した分液漏斗に移し、ジエチルエーテル 500 mlでフラスコ内を洗浄し分液漏斗に注入した。フラッシング操作後、水層（下層）を除去する操作を3回繰り返し実施した。5 %炭酸水素ナトリウム水溶液 250 mlを加え、  
25 フラッシング操作を実施した結果、水層のpH値が7～8を示した。水層を除去後、飽和食塩水 300 mlを使って洗浄し、更に蒸留水 150 ml



を使って洗浄した。水層を除去後、エーテル層（上層）を三角フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水を行なった。減圧蒸留によりエーテルを除去し、更に減圧蒸留を行なった。塔頂温度が約 170℃において淡黄色で粘性のある液体 61.9 g が得られた。これを -10℃程度まで冷却すると白色の結晶が得られ、更にエタノールを使って再結晶操作を行なうと純度が良い白色結晶 33.2 g（収率 39.2%）が得られた。この白色結晶物を上記と同様の各分析装置により同定した結果、4-ブロモフタル酸ジネオペンチルであることが確認された。分析値を表 1～3 に示す。

### 10 製造例 3

還流冷却器を備えた 2.0 リットルの三口フラスコに 3-フルオロフタル酸 24.0 g、ネオペンチルアルコール 99.6 g を導入し、62℃で硫酸 18 ml を除々に添加し、115～125℃の温度において 2 時間還流を行なった。反応液を冷却後、蒸留水 300 ml を注入した分液漏斗に移し、ジエチルエーテル 210 ml でフラスコ内を洗浄し分液漏斗に注入した。フラッシング操作後、水層（下層）を除去する操作を 3 回繰り返し実施した。5%炭酸水素ナトリウム水溶液 150 ml を加え、フラッシング操作を実施した結果、水層の pH 値が 7～8 を示した。水層を除去後、飽和食塩水 150 ml を使って洗浄し、更に蒸留水 150 ml を使って洗浄した。水層を除去後、エーテル層（上層）を三角フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水を行なった。減圧蒸留によりエーテルを除去し、更に減圧蒸留を行なった。塔頂温度が約 150℃において黄色で粘性のある液体 15.3 g が得られた。これをエタノールを使って結晶化操作を行なうと純度が良い白色結晶 12.0 g（収率 28.4%）が得られた。この白色結晶物を上記と同様の各分析装置により同定した結果、3-フルオロフタル酸ジネオペンチルであることが確認された。

分析値を表 1 ～ 3 に示す。

#### 製造例 4

還流冷却器を備えた 2.0 リットルの三口フラスコに 4, 5-ジメチル  
フタル酸 21.1 g、ネオペンチルアルコール 99.7 g を導入し、  
5 67℃ で硫酸 18 ml を除々に添加し、115 ～ 125℃ の温度において  
2 時間還流を行なった。反応液を冷却後、蒸留水 300 ml を注入した分  
液漏斗に移し、ジエチルエーテル 210 ml でフラスコ内を洗浄し分液漏  
斗に注入した。フラッシング操作後、水層（下層）を除去する操作を 3  
回繰り返し実施した。5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 150 ml を加え、  
10 フラッシング操作を実施した結果、水層の pH 値が 7 ～ 8 を示した。水  
層を除去後、飽和食塩水 150 ml を使って洗浄し、更に蒸留水 100 ml  
を使って洗浄した。水層を除去後、エーテル層（上層）を三角フラスコ  
に移し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水を行なった。減圧蒸留により  
エーテルを除去し、更に減圧蒸留を行なった。塔頂温度が約 170℃ に  
15 おいて黄色で粘性のある液体 18.9 g が得られた。これをエタノール  
を使って結晶化操作を行なうと純度が良い白色結晶 12.1 g（収率 3  
6.7%）が得られた。この白色結晶物を上記と同様の各分析装置によ  
り同定した結果、4, 5-ジメチルフタル酸ジネオペンチルであることが  
確認された。分析値を表 1 ～ 3 に示す。

20

25

表 1

製造 例	化合物名	MS(Mw/z)	
		分子ピーク	特長ピーク
1	4-メチルフタル酸ジネオペンチル	320	163
2	4-ブロモフタル酸ジネオペンチル	384, 386	184, 182
3	3-フルオロフタル酸ジネオペンチル	324	167
4	4, 5-ジメチルフタル酸ジネオペンチル	334	177

表 2

製造 例	化合物名	<sup>1</sup> H-NMR(ppm: Int)			
		メチル al	メチル ar	メチレン	芳香環
1	4-メチルフタル酸ジネオペンチル	1.0s:18.1	2.4s:3.0	4.0s:4.0	7.3-7.7m:3.0
2	4-ブロモフタル酸ジネオペンチル	1.0s:18.0	-	4.0d:4.0	7.6-7.8m:3.0
3	3-フルオロフタル酸ジネオペンチル	1.0d:18.0	-	4.0s:2.0 4.1s:2.0	7.3-7.8m:3.0
4	4, 5-ジメチルフタル酸ジネオペンチル	1.0s:18.0	2.4s:6.0	4.0s:4.0	7.6s:2.0

表 3

製造 例	化合物名	Raman( $\text{cm}^{-1}$ )			元素分析値 (%)		
		C=O	C-Car	Cal-H	実測値/理論値		
					C	H	O
1	4-メチルフタル酸ジネ オベンチル	1724	1612	2963 2923	71.1/ 71.2	8.8/ 8.8	20.0/ 20.0
2	4-ブロモフタル酸ジネ オベンチル	1730	1593	2962 2940	56.1/ 56.1	6.2/ 6.5	16.6/ 16.6
3	3-フルオロフタル酸ジ ネオベンチル	1728	1610	2960 2908	66.7/ 66.6	8.1/ 7.8	20.2/ 19.7
4	4,5-ジメチルフタル酸 ジネオベンチル	1720	1613	2965 2927	71.8/ 71.8	8.9/ 9.0	19.2/ 19.1

## 実施例 1

## 5 〔固体触媒成分 (A) の調製〕

- 窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500 ml の丸底フラスコにジエトキシマグネシウム 10 g およびトルエン 80 ml を装入して、懸濁状態とした。次いで該懸濁溶液に四塩化チタン 20 ml を加えて、昇温し、80℃に達した時点でフタル酸ジ-n-ブチル 3.4 ml を加え、
- 10 さらに昇温して 110℃とした。その後 110℃の温度を保持した状態で、1時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、90℃のトルエン 100 ml で 3 回洗浄し、新たにあらかじめ四塩化チタン 20 ml およびトルエン 80 ml 中にフェノール 0.094 g を加え、室温で 1 時間攪拌した溶液を加え、110℃に昇温し、1 時間攪拌しながら反応させた。反応
- 15 終了後、40℃の n-ヘプタン 100 ml で 7 回洗浄して、固体触媒成分 (A) を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中

のチタン含有率を測定したところ、2.8重量%であった。

〔重合触媒の形成および重合〕

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オート  
クレーブに、トリエチルアルミニウム1.32 mmol、シクロヘキシルシ  
クロベンチルジメトキシシラン0.13 mmolおよび前記固体触媒成分を  
5 チタン原子として0.0026 mmol装入し、重合用触媒を形成した。そ  
の後、水素ガス2.0リットル、液化プロピレン1.4リットルを装入  
し、20℃で5分間予備重合を行なった後に昇温し、70℃で1時間重  
合反応を行った。固体触媒成分1 g当たりの重合活性は46,200 g-  
10 PP / g-cat. であった。重合体(a)のメルトインデックスの値(MI)  
(測定方法は、ASTM D 1238、JIS K 7210に準ずる)は3.2 g / 10  
分であった。

なお、ここで使用した固体触媒成分当たりの重合活性は下式により算  
出した。重合活性 = (a) 206.0 (g) / 固体触媒成分0.00  
15 446 (g)

またこの重合体を沸騰n-ヘプタンで6時間抽出したときのn-ヘプタ  
ンに不溶解の重合体(b)は203.7 gであり、重合体中の沸騰n-  
ヘプタン不溶分の割合は98.9重量%となった。重合結果を表4に併  
載する。

## 20 実施例 2

〔オレフィン類重合用固体触媒成分(A)の調製〕

フェノール0.094 gの代わりに、trans-1,2-シクロヘキサ  
ジオール0.12 gを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行い、オ  
レフィン類重合用固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固  
25 液を分離して固体分中のチタン含有率を測定したところ、2.9重量%  
であった。

〔重合触媒の形成および重合〕

上記のように調製した固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 と同様に重合触媒を形成し重合を行った。その結果、固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性は 51, 100 g-PP / g-cat. であった。重合体 (a) のメルトインデックスの値 (MI) (測定方法は、ASTM D 1238、JIS K 7210 に準ずる) は 7.9 g / 10 分であった。なお、ここで使用した固体触媒成分当たりの重合活性は下式により算出した。

$$\text{重合活性} = (a) 224.0 (g) / \text{固体触媒成分 } 0.00438 (g)$$

またこの重合体を沸騰 n-ヘプタンで 6 時間抽出したときの n-ヘプタンに不溶解の重合体 (b) は 220.2 g であり、重合体中の沸騰 n-ヘプタン不溶分の割合は 98.5 重量%となった。重合結果を表 4 に併載する。

実施例 3

〔固体触媒成分 (A) の調製〕

フェノール 0.094 g の代わりに、1, 2-ベンゼンジチオール 0.14 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に実験を行い、オレフィン類重合用固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中のチタン含有率を測定したところ、3.7 重量%であった。

〔重合触媒の形成および重合〕

上記のように調製した固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 と同様に重合触媒を形成し重合を行った。その結果、固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性は 45, 700 g-PP / g-cat であった。重合体 (a) のメルトインデックスの値 (MI) (測定方法は、ASTM D 1238、JIS K 7210 に準ずる) は 8.9 g / 10 分であった。なお、ここで使用した固体触媒成分当たりの重合活性は下式により算出した。

$$\text{重合活性} = (a) 155.5 (g) / \text{固体触媒成分 } 0.00340 (g)$$

また、この重合体を沸騰 *n*-ヘプタンで 6 時間抽出したときの *n*-ヘプタンに不溶解の重合体 (b) は 152.5 g であり、重合体中の沸騰 *n*-ヘプタン不溶分の割合は 98.1 重量%となった。重合結果を表 4 に併載する。

#### 5 実施例 4

〔固体触媒成分 (A) の調製〕

フェノール 0.094 g の代わりに、カテコール 0.11 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に実験を行い、オレフィン類重合用固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中のチ

10 タン含有率を測定したところ、3.3 重量%であった。

〔重合触媒の形成および重合〕

上記のように調製した固体触媒成分を用いた以外は実施例 1 と同様に重合触媒を形成し重合を行った。その結果、固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性は 52, 100 g-PP / g-cat であった。重合体 (a) のメルト

15 インデックスの値 (MI) (測定方法は、ASTM D 1238、JIS K 7210 に準ずる) は 6.5 g / 10 分であった。

なお、ここで使用した固体触媒成分当たりの重合活性は下式により算出した。

重合活性 = (a) 200.1 (g) / 固体触媒成分 0.00384 (g)

20 また、この重合体を沸騰 *n*-ヘプタンで 6 時間抽出したときの *n*-ヘプタンに不溶解の重合体 (b) は 197.5 g であり、重合体中の沸騰 *n*-ヘプタン不溶分の割合は 98.7 重量%となった。固体触媒成分 1 g 当たりの重合活性、ヘプタン不溶分 (HI)、メルトインデックス (MI) を表 1 に示す。

#### 25 実施例 5

カテコールの代わりにピロガロール 0.13 g を用いた以外は、実施

例 4 と同様に実験を行った。その結果得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.7 重量%であった。重合結果を表 4 に併載する。

#### 実施例 6

5 カテコールの代わりに 4-メチルカテコール 0.12 g を用いた以外は、実施例 4 と同様に実験を行った。その結果得られた固体触媒成分中のチタン含有量は 3.8 重量%であった。重合結果を表 4 に併載する。

#### 実施例 7

10 カテコールの代わりに 3-フルオロカテコール 0.13 g を用いた以外は、実施例 4 と同様に実験を行った。その結果固体触媒成分中のチタン含有量は 3.2 重量%であった。重合結果を表 4 に併載する。

#### 実施例 8

15 カテコールの代わりに 3,5-ジ-tert-ブチルカテコール 0.22 g を用いた以外は、実施例 4 と同様に実験を行った。その結果固体触媒成分中のチタン含有量は 2.7 重量%であった。重合結果を表 4 に併載する。

#### 実施例 9

##### 〔固体触媒成分 (A) の調製〕

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500 ml の丸底フラスコにジエトキシマグネシウム 10 g およびトルエン 80 ml を装入して、懸濁状態とした。次いで該懸濁溶液に四塩化チタン 20 ml を加えて、昇温し、80℃に達した時点でフタル酸ジ-n-ブチル 3.0 g を加え、さらに昇温して 110℃とした。その後 110℃の温度を保持した状態で、1 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、90℃のトルエン 100 ml で 3 回洗浄し、新たにあらかじめ四塩化チタン 20 ml およびトルエン 80 ml 中に 2,3-ナフタレンジオール 0.16 g を加え、室温で 1 時間攪拌した溶液を加え、110℃に昇温し、1 時間攪拌しながら反応させ



た。反応終了後、40℃のn-ヘプタン100mlで7回洗浄して、固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中のチタン含有率を測定したところ、3.2重量%であった。

〔重合触媒の形成および重合〕

- 5 上記のようにして得られた固体触媒成分を用いた以外は実施例1と同様に重合触媒を形成し重合を行った。その結果を表4に併載する。

#### 比較例 1

- フェノールを加えなかったこと以外は実施例1と同様に実験を行った。その結果固体触媒成分中のチタン含有量は2.9重量%であった。固体触媒成分1g当たりの重合活性は42,400 g-PP / g-cat. であった。また、重合体中の沸騰n-ヘプタン不溶分の割合は98.7重量%であり、メルトインデックスの値は6.6 g / 10分であった。

表 4

	重合活性 (g-PP/g-cat.)	Ti含有量 (重量%)	HI (重量%)	MI (g/100min)
実施例 1	46,200	2.8	98.9	3.2
実施例 2	51,100	2.9	98.5	7.9
実施例 3	45,700	3.7	98.1	8.9
実施例 4	52,100	3.3	98.7	6.5
実施例 5	51,900	3.7	98.1	8.2
実施例 6	50,600	3.8	98.2	9.5
実施例 7	47,500	3.2	98.4	7.9
実施例 8	52,100	2.7	98.1	7.3
実施例 9	52,800	3.2	98.6	6.3
比較例 1	42,400	2.9	98.7	6.6

実施例 10

## 〔固体触媒成分（A）の調製〕

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコにジエトキシマグネシウム10gおよびトルエン80mlを装入して、懸濁状態とした。次いで該懸濁溶液に四塩化チタン20mlを加えて、  
5 昇温し、80℃に達した時点で、製造例1で製造した4-メチルフタル酸ジネオペンチル3.5gを3.5mlのトルエンに溶解させた溶液を加え、さらに昇温して110℃とした。その後110℃の温度を保持した状態で、1時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、90℃のトルエン100mlで3回洗浄した。新たに四塩化チタン20mlとカテコール  
10 0.11gをトルエン80mlに溶解した溶液を加え、110℃に昇温し、1時間攪拌しながら反応させた。この反応を更に2回繰り返した。反応終了後、40℃のn-ヘプタン100mlで7回洗浄して、固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中のチタン含有率を測定したところ、3.7重量%であった。

## 15 〔重合触媒の形成および重合〕

窒素ガスで完全に置換された内容積2.0リットルの攪拌機付オートクレープに、トリエチルアルミニウム1.98mmol、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン0.13mmolおよび前記固体触媒成分をチタン原子として0.00178mmol装入し、重合用触媒を形成した。  
20 その後、水素ガス2.0リットル、液化プロピレン1.4リットルを装入し、20℃で5分間予備重合を行なった後に昇温し、70℃で1時間重合反応を行った。固体触媒成分1g当たりの重合活性は107,300g-PP / g-cat. であった。重合体(a)のメルトインデックスの値(MI) (測定方法は、ASTM D 1238、JIS K 7210に準ずる)は22g /  
25 10分であった。

なお、ここで使用した固体触媒成分当たりの重合活性は下式により算

出した。 重合活性 = (a) 247.8 (g) / 固体触媒成分 0.00231 (g)

またこの重合体を沸騰 n-ヘプタンで 6 時間抽出したときの n-ヘプタンに不溶解の重合体 (b) は 240.0 g であり、重合体中の沸騰 n-ヘプタン不溶分の割合は 96.9 重量%となった。重合結果を表 5 に併載する。

#### 実施例 11

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 500 ml の丸底フラスコにジエトキシマグネシウム 10 g およびトルエン 80 ml を装入して、懸濁状態とした。次いで該懸濁溶液に四塩化チタン 20 ml を加えて、昇温し、80℃に達した時点で、フタル酸ジネオペンチル 3.4 g を 10.2 ml のトルエンに溶解させた溶液を加え、さらに昇温して 110℃とした。その後 110℃の温度を保持した状態で、1 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、90℃のトルエン 100 ml で 3 回洗浄した。新たに四塩化チタン 20 ml とカテコール 0.11 g をトルエン 80 ml に溶解した溶液を加え、110℃に昇温し、1 時間攪拌しながら反応させた。この反応を更に 4 回繰り返した。反応終了後、40℃の n-ヘプタン 100 ml で 7 回洗浄して、固体触媒成分を得た。なお、この固体触媒成分中の固液を分離して、固体分中のチタン含有率を測定したところ、3.0 重量%であった。これを用いて実施例 10 と同様に重合を行なった。重合結果を表 5 に併載する。

#### 実施例 12

4-メチルフタル酸ジネオペンチル 3.5 g を 3.5 ml のトルエンに溶解させた溶液のかわりに製造例 4 で製造した 4、5-ジメチルフタル酸ジネオペンチル 3.6 g を 5.8 ml のトルエンに溶解させた溶液を用いた以外は、実施例 10 と同様に固体触媒成分を調製し、更に重合

触媒の形成および重合を行った。その結果、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は2.8重量%であった。重合結果を表5に併載する。

#### 実施例 1 3

4-メチルフタル酸ジネオペンチル3.5gを3.5mlのトルエンに溶解させた溶液のかわりにフタル酸-*t*-ブチルネオペンチル3.2gを9.6mlのトルエンに溶解させた溶液を用いた以外は、実施例10と同様に固体触媒成分を調製し、更に重合触媒の形成および重合を行った。その結果、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は3.8重量%であった。重合結果を表5に併載する。

#### 10 実施例 1 4

4-メチルフタル酸ジネオペンチル3.5gを3.5mlのトルエンに溶解させた溶液のかわりに製造例2で製造した4-ブロモフタル酸ジネオペンチル4.2gを5.3mlのトルエンに溶解させた溶液を用いた以外は、実施例10と同様に固体触媒成分を調製し、更に重合触媒の形成および重合を行った。その結果、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は3.0重量%であった。重合結果を表5に併載する。

#### 実施例 1 5

フタル酸ジネオペンチル3.4gを10.2mlのトルエンに溶解させた溶液のかわりに製造例3で製造した3-フルオロフタル酸ジネオペンチル3.5gを4.7mlのトルエンに溶解させた溶液を用いた以外は、実施例11と同様に固体触媒成分を調製し、更に重合触媒の形成および重合を行った。その結果、得られた固体触媒成分中のチタン含有量は3.2重量%であった。重合結果を表5に併載する。

#### 実施例 1 6

25 カテコール0.11gの代わりに4,5-ジ-*t*-ブチルカテコール0.22gを用いた以外は、実施例11と同様に実験を行った。その結

果得られた固体触媒成分中のチタン含有量は2.7重量%であった。重合結果を表5に併載する。

表 5

	重合活性 (g-PP/g-cat.)	H I (重量%)	M I (g/10 分)
実施例 1 0	107,300	97.8	22.0
実施例 1 1	143,800	97.9	8.6
実施例 1 2	110,200	98.0	25.0
実施例 1 3	122,600	98.0	19.0
実施例 1 4	109,600	97.9	28.0
実施例 1 5	137,000	97.6	23.0
実施例 1 6	127,900	98.5	9.9

5

以上の結果から、本発明の固体触媒成分および触媒を用いてオレフィン類の重合を行うことにより、極めて高い収率でオレフィン類重合体が得られることがわかる。

## 10 産業上の利用可能性

本発明のオレフィン類重合用触媒は、高い立体規則性を高度に維持しながら、オレフィン類重合体を極めて高い収率で得ることができる。従って、汎用ポリオレフィンを、低コストで提供し得ると共に、高機能性を有するオレフィン類の共重合体の製造において有用性が期待される。

15

## 請求の範囲

1. (a) マグネシウム化合物、
- (b) 四塩化チタン、
- (c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに

5 (d<sup>1</sup>) 下記一般式 (1) ;



{式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基R<sup>1</sup>の数mは0、1または2であり、mが2のときR<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく、水酸基の数nは

10 1、2または3であり、X<sup>1</sup>はベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはナフタレンから(m+n)個の水素原子を取り去った基を示す。}で表される水酸基含有炭化水素化合物、

によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

2. (a) マグネシウム化合物、

15 (b) 四塩化チタン、

- (c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに

(d<sup>2</sup>) 下記一般式 (2) ;



{式中、R<sup>2</sup>は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基R<sup>2</sup>の数sは0、1または2であり、sが2のときR<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、メルカプト基の数

20 tは1または2であり、X<sup>2</sup>はベンゼンから(s+t)個の水素原子を取り去った基を示す。}で表されるメルカプト基含有炭化水素化合物、  
によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

25 3. 前記マグネシウム化合物がジアルコキシマグネシウムであることを特徴とする請求項1又は2に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

4. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において R<sup>1</sup> が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基であり、水酸基の数 n が 1 であり、且つ X<sup>1</sup> がベンゼンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物であることを特徴とする

5 請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

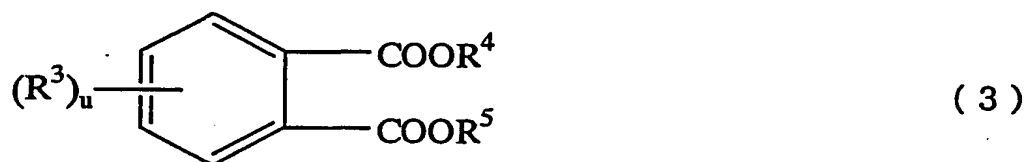
5. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において R<sup>1</sup> が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 n が 2 または 3 であり、X<sup>1</sup> がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物であることを特徴

10 とする請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

6. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において水酸基の数 n が 2 または 3 であり、X<sup>1</sup> がベンゼンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

15 7. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において R<sup>1</sup> が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 n が 2 または 3 であり、且つ X<sup>1</sup> がナフタレンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

20 8. 前記成分 (c) が下記一般式 (3) ;



(式中、R<sup>3</sup> は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、R<sup>4</sup> と R<sup>5</sup> は同一であっても異なってもよく、また、置換基 R<sup>3</sup> の数 u は 0、1 又は 2 であり、

u が 2 のとき、 $R^3$  は同一であっても異なってもよい。但し、u が 0 の場合、 $R^4$  および  $R^5$  は 3 級炭素を有する炭素数 4 ～ 8 のアルキル基である。) で表わされるフタル酸ジエステルまたはその誘導体である請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

- 5 9. (A) 請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、  
(B) 下記一般式 (4) ;



(式中、 $R^6$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、Q は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、p は  $0 < p \leq 3$  の実数である。) で表される有機

- 10 アルミニウム化合物、および (C) 下記一般式 (5) ;



(式中、 $R^7$  は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異な  
15 っているいてもよく、 $R^8$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、シクロアルキル基、  
フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なっているいてもよく、q は  $0 \leq q \leq 3$  の整数である。) で表される有機ケイ素化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。





## 補正書の請求の範囲

[2001年9月20日(20.09.01)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲  
1, 2 及び 4 は補正された；新しい請求の範囲 10—12 が加えられた；  
他の請求の範囲は変更なし。(6 頁)]

1. (補正後) (a) マグネシウム化合物、  
(b) 四塩化チタン、  
(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに

5 (d<sup>1</sup>) 下記一般式 (1) ；



{式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基R<sup>1</sup>の数mは0、1または2であり、mが2のときR<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく、水酸基の数nは  
10 2または3であり、X<sup>1</sup>はベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはナフタレンから(m+n)個の水素原子を取り去った基を示す。}  
で表される水酸基含有炭化水素化合物、

によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

2. (補正後) (a) マグネシウム化合物、

15 (b) 四塩化チタン、

(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに

(d<sup>2</sup>) 下記一般式 (2) ；



{式中、R<sup>2</sup>は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基R<sup>2</sup>の数sは0、1または2であり、sが2のときR<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、メルカプト基の数  
20 tは1または2であり、X<sup>2</sup>はベンゼンから(s+t)個の水素原子を取り去った基を示す。但し、tが1の場合、置換基R<sup>2</sup>の数sは1または2である。} で表されるメルカプト基含有炭化水素化合物、

25 によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

3. 前記マグネシウム化合物がジアルコキシマグネシウムであることを



特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

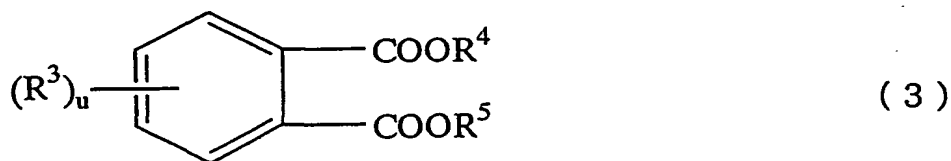
4. (補正後) 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において R<sup>1</sup> が炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基であり、置換基 R<sup>1</sup> の数 m は 1 または 2 であり、水酸基の数 n が 1 であり、且つ X<sup>1</sup> がベンゼンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

5. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において R<sup>1</sup> が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 n が 2 または 3 であり、X<sup>1</sup> がシクロペンタン又はシクロヘキサンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

6. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において水酸基の数 n が 2 または 3 であり、X<sup>1</sup> がベンゼンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物である請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

7. 前記成分 (d<sup>1</sup>) が、上記一般式 (1) において R<sup>1</sup> が炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはハロゲン原子であり、水酸基の数 n が 2 または 3 であり、且つ X<sup>1</sup> がナフタレンから水素 (m + n) 原子を取り去った基である、水酸基含有炭化水素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

8. 前記成分 (c) が下記一般式 (3) ;



(式中、R<sup>3</sup> は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、R<sup>4</sup> と R<sup>5</sup> は同一であっても異なってもよく、また、置換基 R<sup>3</sup> の数 u は 0、1 又は 2 であり、

uが2のとき、 $R^3$ は同一であっても異なってもよい。但し、uが0の場合、 $R^4$ および $R^5$ は3級炭素を有する炭素数4～8のアルキル基である。)で表わされるフタル酸ジエステルまたはその誘導体である請求項1又は2に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分。

- 5 9. (A) 請求項1又は2に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、  
(B) 下記一般式(4) ;



(式中、 $R^6$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、Qは水素原子あるいはハロゲン原子を示し、pは $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される有機

- 10 アルミニウム化合物、および(C) 下記一般式(5) ;



(式中、 $R^7$ は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なっているいてもよく、 $R^8$ は炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なっているいてもよく、qは $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表される有機ケイ素化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

10. (追加) (a) マグネシウム化合物、  
20 (b) 四塩化チタン、  
(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに  
(d<sup>1</sup>) 下記一般式(1) ;



- {式中、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基 $R^1$ の数mは0、1または2  
25 であり、mが2のとき $R^1$ は同一でも異なってもよく、水酸基の数nは

1、2または3であり、 $X^1$ はベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはナフタレンから $(m+n)$ 個の水素原子を取り去った基を示す。}で表される水酸基含有炭化水素化合物、

によって形成され、

成分(a)、成分(b)、及び成分(c)を接触させた後、成分(b)の存在下に成分( $d^1$ )を接触させることによって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

11. (追加) ジアルコキシマグネシウム、

(b) 四塩化チタン、

(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに

( $d^2$ ) 下記一般式(2)；



{式中、 $R^2$ は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基またはハロゲン原子を示し、置換基 $R^2$ の数 $s$ は0、1または2であり、 $s$ が2のとき $R^2$ は同一でも異なってもよく、メルカプト基の数 $t$ は1または2であり、 $X^2$ はベンゼンから $(s+t)$ 個の水素原子を取り去った基を示す。}で表されるメルカプト基含有炭化水素化合物、によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分。

12. (追加) (A) 請求項10又は11に記載のオレフィン類重合用固体触媒成分、

(B) 下記一般式(4)；



(式中、 $R^6$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q$ は水素原子あるいはハロゲン原子を示し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ の実数である。)で表される有機アルミニウム化合物、および(C) 下記一般式(5)；



WG 01/00200  
FCI/ST01/04547

(式中、 $R^7$ は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なっているいてもよく、 $R^8$ は炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、又はアラルキル基を示し、同一または異なっているいてもよく、 $q$ は $0 \leq q \leq 3$ の整数である。)で表される有機ケイ素化合物から形成されることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

## 条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項の補正は、一般式 (1) の式中、水酸基の数  $n$  が 1、2 又は 3 である水酸基含有炭化水素化合物を、一般式 (1) の式中水酸基の数  $n$  が 2 又は 3 である水酸基含有炭化水素化合物に限定する補正である。

請求の範囲第 2 項の補正は、一般式 (2) の式中置換基  $R^2$  の数  $s$  が 0、1 または 2 であり、メルカプト基の数  $t$  が 1 または 2 であるメルカプト基含有炭化水素化合物を、一般式 (2) の式中置換基  $R^2$  の数  $s$  が 0、1 または 2 であり、かつ  $t$  が 2 であるメルカプト基含有炭化水素化合物、及び置換基  $R^2$  の数  $s$  が 1 または 2 であり、かつメルカプト基の数  $t$  が 1 であるメルカプト基含有炭化水素化合物に限定する補正である。

請求の範囲第 4 項の補正は、置換基  $R^1$  を、炭素数 3～10 のシクロアルキル基に限定し、且つ、置換基  $R^1$  の数  $m$  を 1 または 2 に限定する補正である。

請求の範囲第 10 項は、出願時における請求の範囲第 1 項において、オレフィン類重合用固体触媒成分の形成方法を、成分 (a)、成分 (b)、及び成分 (c) を接触させた後、成分 (b) の存在下に成分 ( $d^1$ ) を接触させることによって形成する方法に限定した請求項を追加する補正である。

請求の範囲第 11 項は、出願時における請求の範囲第 2 項において、成分 (a) をジアルコキシマグネシウムに限定する請求項を追加する補正である。

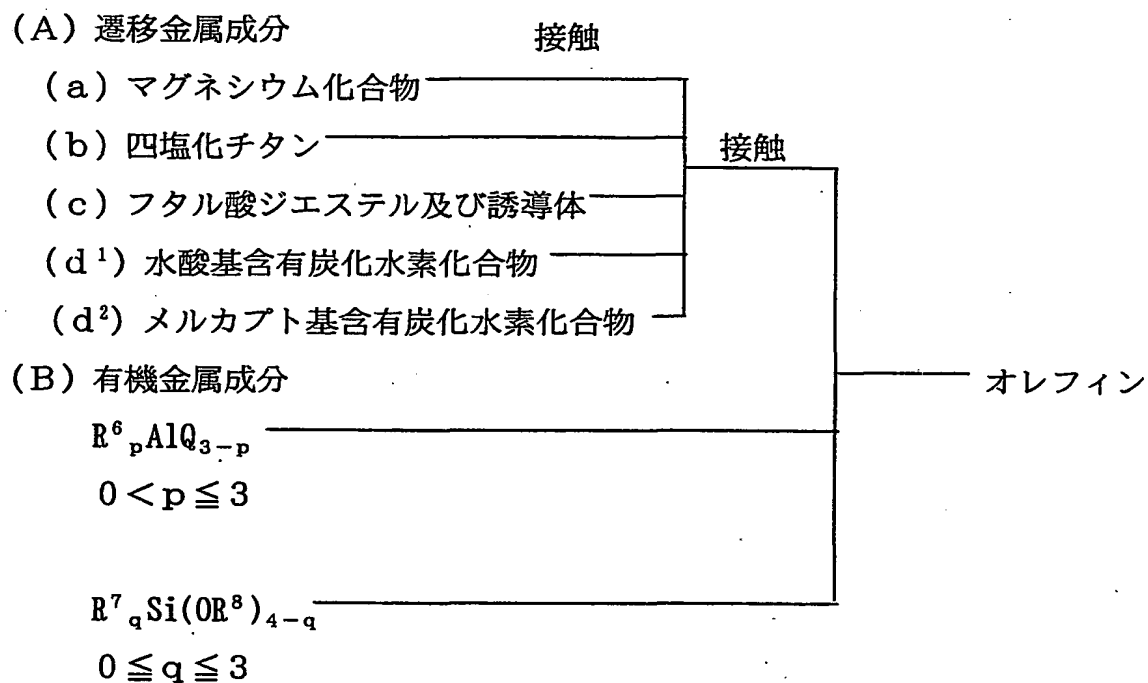
請求の範囲第 12 項は、請求の範囲第 9 項において、請求の範囲第 10 項又は第 11 項のオレフィン類重合用固体触媒成分をオレフィン類重合用固体触媒成分とする請求項を追加する補正である。

本発明は、高い立体規則性を高度に維持しながら、オレフィン類重合体を極めて高い収率で得ることができ、従って、汎用ポリオレフィンを、低コストで提供し得ると共に、高機能性を有するオレフィン類の共重合体の製造において有用性が期待されるオレフィン類重合用固体触媒成分及び触媒を提供するものである。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 第1図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/04347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/654, C08F 10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4960741 A (Jean-Claude A. Bailly; Stylianos Sandia), 02 October, 1990 (02.10.90), Claims; column 5, lines 14 to 26; column 7, lines 1 to 21	1, 2, 4-7, 9
Y	& EP 336545 A1 & JP 1-256502 A & KR 142196 B	8
X	JP 4-233921 A (BP Chemicals Limited), 21 August, 1992 (21.08.92), Claims; Par. Nos. [0016], [0018], [0023], [0028] to [0029] & EP 469858 A1 & KR 189207 B	1, 4-7, 9
Y		8
X	JP 61-207403 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 13 September, 1986 (13.09.86), Claims; page 3, upper left column, line 13 to upper right column, line 2; page 3, lower left column, line 19 to lower right column, line 2	1, 2, 4-7, 9
Y	(Family: none)	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 July, 2001 (03.07.01)

Date of mailing of the international search report  
17 July, 2001 (17.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4143223 A (Akinori Toyota, et al.), 06 May, 1979 (06.05.79), Claims; column 3, lines 1 to 58; column 9, lines 3 to 20 & JP 52-104593 A & DE 2708588 A & FR 2342995 A & GB 1540323 A	1,3-9
Y	EP 101136 A2 (Stauffer Chemical Company), 22 February, 1984 (22.02.84), Claims; page 10, line 11 to page 11, line 11 & JP 59-47207 A & US 4450242 A	1,4,6-9
Y	EP 30742 A2 (Toyo Stauffer Chemical Co., Ltd.), 24 June, 1981 (24.06.81), Claims; page 9, line 29 to page 11, line 1; page 19, line 26 to page 20, line 16 & JP 56-86906 A & US 4416799 A	1,4,6-9
Y	EP 45977 A2 (Montedison S.p.A), 17 February, 1982 (17.02.82), Claims; page 6, lines 12 to 17 & JP 57-63310 A & EP 45975 A2 & EP 45976 A2 & KR 8400802 B & KR 8400803 B & KR 8400804 B & JP 57-63311 A & JP 57-63312 A	8
Y	EP 896969 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 February, 1999 (17.02.99), Claims; page 7, lines 7 to 24 & JP 11-116615 A	8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/654, C08F 10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4960741 A (Jean-Claude A. Bailly; Stylianos Sandia) 2. 10月. 1990 (02. 10. 90), 特許請求の範囲、5欄14-26行、 7欄1-21行	1, 2, 4-7, 9
Y	&EP 336545 A1 &JP 1-256502 A &KR 142196 B	8
X	JP 4-233921 A (BP CHEMICALS LIMITED) 21. 8月. 1992 (21. 08. 92), 特許請求の範囲, 【0016】, 【0018】, 【0023】, 【0028】 ~ 【0029】	1, 4-7, 9
Y	&EP 469858 A1 &KR 189207 B	8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 01

国際調査報告の発送日

17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-207403 A (三井東圧化学株式会社) 13. 9. 1986 (13. 09. 86)、特許請求の範囲、3頁左上欄13行-右上欄2行、同頁左下欄19行-右下欄2行	1, 2, 4-7, 9
Y	(ファミリーなし)	8
Y	US 4143223 A (Akinori Toyota et al) 6. 5月. 1979 (06. 05. 79)、特許請求の範囲、3欄1-58行、9欄3-20行 &JP 52-104593 A &DE 2708588 A &FR 2342995 A &GB 1540323 A	1, 3-9
Y	EP 101136 A2 (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 22. 2月. 1984 (22. 02. 84)、特許請求の範囲、10頁11行-11頁11行 &JP 59-47207 A &US 4450242 A	1, 4, 6-9
Y	EP 30742 A2 (TOYO STAUFFER CHEMICAL CO. LTD) 24. 6月. 1981 (24. 06. 81)、特許請求の範囲、9頁29行-11頁1行、19頁26行-20頁16行 &JP 56-86906 A &US 4416799 A	1, 4, 6-9
Y	EP 45977 A2 (Montedison S. p. A) 17. 2月. 1982 (17. 02. 82)、特許請求の範囲、6頁12-17行 &JP 57-63310 A &EP 45975 A2 &EP 45976 A2 &KR 8400802 B &KR 8400803 B &KR 8400804 B &JP 57-63311 A &JP 57-63312 A	8
Y	EP 896969 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 17. 2月. 1999 (17. 02. 99) 特許請求の範囲、7頁7行-24行 &JP 11-116615 A	8

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PCT01030	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO1/04347	国際出願日 (日.月.年) 24.05.01	優先日 (日.月.年) 24.05.00	
出願人(氏名又は名称) 東邦チタニウム株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

(a) マグネシウム化合物、(b) 四塩化チタン、(c) フタル酸ジエステル及びその誘導体、並びに (d<sup>1</sup>) 特定式で表される水酸基含有炭化水素化合物 (フェノール等) 又は (d<sup>2</sup>) 特定式で表されるメルカプト基含有炭化水素化合物 (チオフェノール等) によって形成されることを特徴とするオレフィン類重合用固体触媒成分を提供する。

この固体触媒成分から得られる触媒は、オレフィン類重合体を極めて高い収率で得ることができ、特にプロピレン重合体を高い立体規則性を維持しながら極めて高い収率で得ることができる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/654, C08F 10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4960741 A (Jean-Claude A. Bailly; Stylianos Sandia) 2. 10月. 1990 (02. 10. 90), 特許請求の範囲、5欄14-26行、 7欄1-21行	1, 2, 4-7, 9
Y	&EP 336545 A1 &JP 1-256502 A &KR 142196 B	8
X	JP 4-233921 A (BP CHEMICALS LIMITED) 21. 8月. 1992 (21. 08. 92), 特許請求の範囲, 【0016】 ,	1, 4-7, 9
Y	【0018】 , 【0023】 , 【0028】 ~ 【0029】 &EP 469858 A1 &KR 189207 B	8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 01

国際調査報告の発送日

17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-207403 A (三井東圧化学株式会社) 13. 9. 1986 (13. 09. 86)、特許請求の範囲、3頁左上欄13行-右上欄2行、同頁左下欄19行-右下欄2行	1, 2, 4-7, 9
Y	(ファミリーなし)	8
Y	US 4143223 A (Akinori Toyota et al) 6. 5月. 1979 (06. 05. 79)、特許請求の範囲、3欄1-58行、9欄3-20行 &JP 52-104593 A &DE 2708588 A &FR 2342995 A &GB 1540323 A	1, 3-9
Y	EP 101136 A2 (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 22. 2月. 1984 (22. 02. 84)、特許請求の範囲、10頁11行-11頁11行 &JP 59-47207 A &US 4450242 A	1, 4, 6-9
Y	EP 30742 A2 (TOYO STAUFFER CHEMICAL CO. LTD) 24. 6月. 1981 (24. 06. 81)、特許請求の範囲、9頁29行-11頁1行、19頁26行-20頁16行 &JP 56-86906 A &US 4416799 A	1, 4, 6-9
Y	EP 45977 A2 (Montedison S. p. A) 17. 2月. 1982 (17. 02. 82)、特許請求の範囲、6頁12-17行 &JP 57-63310 A &EP 45975 A2 &EP 45976 A2 &KR 8400802 B &KR 8400803 B &KR 8400804 B &JP 57-63311 A &JP 57-63312 A	8
Y	EP 896969 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 17. 2月. 1999 (17. 02. 99) 特許請求の範囲、7頁7行-24行 &JP 11-116615 A	8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**